

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER EXZIMERBILDUNG IN ORGANISCHEN HALBLEITERMATERIALIEN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
im Promotionsprogramm

Photophysik synthetischer und biologischer multichromophorer Systeme
der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften

Von der Universität Bayreuth genehmigte Abhandlung von

Alexander Rudnick

geboren in Hof/Saale

Bayreuth, 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2012 bis Juli 2017 am Lehrstuhl für Experimentalphysik II an der Universität Bayreuth unter der Betreuung von Prof. Dr. Anna Köhler angefertigt.

Amtierender Direktor der Graduiertenschule: Prof. Dr. Dirk Schüler

Prof. Dr. Stephan Kümmel (bei Einreichung)

Datum der Einreichung: 26.07.2017

Datum des Kolloquiums: 24.11.2017

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Anna Köhler (Erstgutachter)

PD Dr. Richard Hildner (Zweitgutachter)

Prof Dr. Stephan Kümmel (Vorsitz)

Prof. Dr. Peter Strohmriegl

Für meine Familie

“Und warum fallen wir, Bruce?

Damit wir lernen uns wieder
aufzurappeln.”

Thomas Wayne

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einleitung.....	7
2.1	Motivation	7
2.2	Angeregte Zustände in organischen Halbleitern	9
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Absorptionsspektroskopie.....	27
3.2	Steady State Photolumineszenzspektroskopie	28
3.3	Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie.....	29
3.4	Photolumineszenzquanteneffizienz	33
4	Computerbasierte Methoden	35
4.1	Franck-Condon-Analyse.....	35
4.2	Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	39
5	Literaturverzeichnis	43
6	Übersicht über die Teilarbeiten.....	53
6.1	Zusammenhang der Teilarbeiten	53
6.2	Inhalte der Teilarbeiten	57
6.3	Eigene Beiträge.....	73
7	Publikationen.....	75
7.1	Triplet energies and excimer formation in meta- and para-linked carbazolebiphenyl matrix materials	75
7.2	Excimer Formation by Steric Twisting in Carbazole and Triphenylamine-Based Host Materials.....	85
7.3	The influence of torsion on excimer formation in bipolar host materials for blue phosphorescent OLEDs.....	107
7.4	Spectroscopic Study of Thiophene-Pyrrole-Containing S,N-Heteroheptacenes Compared to Acenes and Phenacenes	115
7.5	Interplay of localized pyrene chromophores and π -conjugation in novel poly(2,7-pyrene) ladder polymers	139
	Danksagung	175
	Erklärung	177

1 Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) sind Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung, sowohl im akademischen Umfeld als auch in der Industrie. Aufgrund des immer besseren Verständnisses von Ladungsträgerinjektion, -migration und -rekombination wurden die Effizienzen von organischen Leuchtdioden in den letzten Jahren deutlich verbessert, sodass sie inzwischen eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Unterhaltungselektronik wie Smartphones und Fernsehern, genauso wie bei großflächigen, flexiblen Beleuchtungseinheiten spielen. Während es in Smartphones wichtig ist, ein möglichst großes Farbspektrum darstellen zu können, müssen Lampen auf OLED Basis effizient weißes Licht liefern. Beide Arten der Beleuchtung lassen sich durch die geschickte Kombination von roten, grünen und blauen organischen Leuchtdioden realisieren. Obwohl rote, grüne und blaue OLEDs bereits kommerziell erhältlich sind, wird nach wie vor intensiv an geeigneten Kombinationen aus Emitter- und Matrixmaterial, insbesondere für blaue organische Leuchtdioden geforscht, da diese bis jetzt noch geringere Lebensdauern als rote und grüne OLEDs aufweisen. Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem hohen Triplett-niveau des Wirtsmaterials, das noch höher sein muss als das des blauen Emitters.

Neben zu tief liegenden Energieniveaus wirken sich Exzimer- und Aggregate, die das Matrixmaterial bilden kann, negativ auf die Effizienz einer OLED aus. Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teilbereiche, wobei in jedem Teilbereich die Untersuchung von exzimer-beziehungsweise aggregatbildenden Molekülen im Fokus steht. Die zeit- und temperaturabhängigen spektroskopischen Untersuchungen werden durch (TD-)DFT Rechnungen unterstützt.

Der erste Teil dieser Arbeit, der sich wiederum in drei Teilarbeiten aufspaltet, konzentriert sich auf Exzimerbildung in Matrixmaterialien auf Basis des häufig verwendeten 4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl (pCBP), das mit einer Triplettenergie von 2.65 eV nicht als Matrixmaterial für tiefblaue Emitter geeignet ist. Durch Modifikationen an der chemischen Struktur des Moleküls lassen sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften gezielt verändern, so dass Verbindungen entstehen, die ausreichend hohe Singulett- und Triplettenergien aufweisen, um in blauen OLEDs verwendet zu werden. Zunächst werden vier pCBP-Modifikationen auf ihre Tendenz zur Exzimerbildung untersucht. Durch eine sterisch induzierte Torsion in der Mitte des Moleküls erfolgt eine Verkürzung der Konjugationslänge und somit eine Erhöhung des Singulett- und Triplett-Niveaus. Durch diese Modifikation erhält man das Molekül pCDBP. Eine weitere Herangehensweise ist eine meta-, anstelle einer para-Verknüpfung der beiden Molekülhälften, wodurch mCBP entsteht. Weiterhin können auch beide Konzepte kombiniert werden, um die Verbindung mCDBP zu erhalten. In beiden Fällen sterisch induzierter Torsion erfolgt eine Erhöhung des Triplett-niveaus auf bis zu 3.0 eV, während die entsprechende Triplettenergie in mCBP bei 2.8 eV liegt.

Die Bestimmung der Phosphoreszenz an aufgeschleuderten Filmen der vier Materialien zeigt, dass die Spektren der nicht-verdrehten Moleküle pCBP und mCBP keinen Unterschied in Form und energetischer Lage im Vergleich zur Lösungsemission aufweisen. Die verdrehten Verbindungen pCDBP und mCDBP weisen jedoch eine im Vergleich zur Lösungsemission breite, unstrukturierte Triplettmission auf, die von einem Exzimer stammt. Durch Vergleich von Form

und energetischer Lage der Lösungsphosphoreszenzen mit Literaturwerten offenbaren sich die molekularen Ursprünge der Emission in den verschiedenen Materialien. Während in den planaren Molekülen pCBP und mCBP hauptsächlich das zentrale Biphenyl für die Phosphoreszenz verantwortlich ist, stammt die Emission in pCDBP und mCDBP, aufgrund der intramolekularen Verdrehung und der daraus resultierenden Verdrängung der Ladungsträgerdichte aus dem Zentrum, jeweils von den äußeren Carbazoleinheiten. Da Exzimer oft auf Wechselwirkungen zwischen Carbazoleinheiten basieren, ist die Tendenz zur Exzimerbildung in diesen Verbindungen wesentlich höher.

In der zweiten Teilarbeit des ersten Abschnitts werden die gefundenen Ergebnisse in einem breiteren Kontext untersucht. Es werden vier carbazolbasierte Matrixmaterialien mit ihren triphenylamin- (TPA) basierten Pendants verglichen. Trotz der, im Vergleich zu Carbazol, fehlenden Verbrückung der äußeren beiden Phenylringe, lässt sich in der TPA-basierten Serie das gleiche Verhalten wie in den carbazolbasierten Molekülen feststellen. Auch hier zeigt die durch eine zusätzliche Methylgruppe intramolekular verdrehte Verbindung TDAD Exzimeremission im aufgeschleuderten Film. Anhand von TD-DFT Rechnungen lassen sich die Ladungsverteilungen der Moleküle im Grund- und angeregten Singulett- und Triplettzustand bestimmen. Die Ergebnisse untermauern die spektroskopischen Erkenntnisse. Durch den Vergleich mit einerseits komplett planaren Verbindungen und andererseits den Grundbausteinen der beiden Serien, N-Phenylcarbazol und Triphenylamin, zeigt sich, dass sich die Ladungsträgerdichte im angeregten Zustand mit zunehmender Verdrehung immer weiter zu den äußeren Einheiten hin verlagert. Die Exzimerbildung findet dann durch intermolekulare Wechselwirkung dieser äußeren Einheiten statt.

Die dritte Teilarbeit des ersten Abschnitts befasst sich mit den beiden bipolaren Matrixmolekülen 3-(Carbazol-9-yl)-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (BPTRZ) und 3-(Carbazol-9-yl)-6,6'-dimethyl-3'-(4,6-(dicarbazol-9-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)-1,1'-biphenyl (MBPTRZ), deren eine Hälfte aus lochleitendem Carbazol und die andere Hälfte aus elektronentransportierendem Triazin aufgebaut ist – ein weit verbreitetes Konzept, um in Matrixmaterialien gute Transporteigenschaften für beide Arten von Ladungsträgern zu gewährleisten. Der molekulare Unterschied beider Verbindungen liegt in zusätzlichen Methylseitengruppen im zentralen Biphenyl des MBPTRZ, wodurch auch hier eine intramolekulare Torsion induziert wird. Trotz der bipolaren Eigenschaften der Moleküle zeigt sich auch hier, dass die Torsion in MBPTRZ durch Lokalisierung der Ladungsträgerdichte auf die äußeren Carbazoleinheiten Exzimerbildung bewirkt, wohingegen BPTRZ auch im angeregten Zustand planar bleibt und die Ladungsträgerdichte auf dem zentralen Biphenyl lokalisiert ist, weswegen keine Exzimer gebildet werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird eine Serie von vier S,N-Heteroheptacenen auf ihre spektroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Thiophen- und Pyrrolringen, sowie deren molekulare Anordnung untersucht. Es zeigt sich, dass die beiden Moleküle, die an ihren Enden mit einer Thienothiopheneinheit abschließen, eine wesentlich höhere Quanteneffizienz aufweisen als diejenigen mit Thienopyrrolenden. Durch die Änderung des intramolekularen Dipolmoments, abhängig von der Anordnung der Ringe, bilden sich in Verbindungen mit Thienopyrrolenden bereits in hochverdünnten Lösungen Vorläufer von Exzimeren, die als nicht-radiative Zerfallskanäle fungieren und sich daher negativ auf die

Photolumineszenzquantenausbeute auswirken. Mit steigender Konzentration zeigen sich diese Verlustkanäle auch durch schwache Exzimeremission.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit zwei neuartigen Pyrenpolymeren, deren Rückgrat dem des literaturbekannten Leiterpolymers MeLPPP ähnlich ist. Bekanntermaßen bildet molekulares Pyren Exzimer. Daher stellt sich die Frage, inwieweit diese Neigung zur Exzimerbildung in Pyrenpolymeren eine Rolle spielt. Die Polymere zeigen eine Überlagerung aus pyren- und MeLPPP-spezifischen Eigenschaften. So delokalisiert der angeregte S_1 -Zustand zwar über das Polymerrückgrat, die Oszillatorstärke vom $S_0 - S_1$ Übergang ist jedoch um eine halbe Größenordnung geringer als in anderen konjugierten Polymeren, was auf das symmetriebedingte Übergangsverbot in molekularem Pyren zurückzuführen ist. Weiterhin verlängert sich die intrinsische Lebenszeit des ersten angeregten Singulets um etwa eine Größenordnung im Vergleich zu MeLPPP. Beide Polymere bilden im gesponnenen Film Exzimer, die in MeLPPP nicht zu sehen sind.

Der Fokus dieser Arbeit richtet sich auf exzimerbildende Verbindungen. Dabei wird ein weites Spektrum an Verbindungen untersucht. Neben uni- und bipolaren carbazol- und triphenylaminbasierten Matrixmaterialien, in denen die Exzimerbildung von der Geometrie des Moleküls im angeregten Zustand abhängt, erstreckt sich der Kontext dieser Arbeit auch über kleine thiophen- und pyrrolbasierte Moleküle. Der Anteil an gebildeten Exzimeren hängt in diesen Molekülen vom Verhältnis aus Stickstoff und Schwefel und deren molekularer Anordnung ab. Des Weiteren decken die Ergebnisse dieser Arbeit Polymere auf Pyrenbasis ab, welche im Gegensatz zu den bis dahin untersuchten Verbindungen keine Heteroatome enthalten. In allen hier untersuchten Materialklassen konnten die Mechanismen und strukturellen Eigenschaften, die zur Bildung von Exzimeren führen, identifiziert werden.

Summary

Organic light emitting devices (OLEDs) are subject of intense research and development not only in an academic context but also in industrial environment. Due to the increasing understanding of charge carrier injection, migration and recombination, OLED efficiencies have been strongly enhanced in the last years so that OLEDs play a central role in the fabrication of entertainment electronics like smartphones and TVs as well as for large area flexible lighting. While it is very important to have a wide colour spectrum in smartphone displays, lamps based on OLED architecture must provide efficient white light. Both sorts of lightning can be achieved by the intelligent combination of red, green and blue organic light emitting devices. Although red, green and blue OLEDs are already commercially available there is still an ongoing intense research on sufficient combinations of host and emitter especially for blue organic LEDs. This is because they still do not have the same lifetime as red and green ones have. The main focus is on the high triplet level of the host that must exceed the triplet level of the blue emitter.

Besides too low lying energy levels, excimers and aggregates of the matrix material have a negative effect on the efficiency of the OLED. This dissertation consists of three parts that focus on the investigation of excimer or aggregate forming molecules. Time and temperature dependent optical spectroscopy is further supported by (TD-)DFT calculations.

The first part of this work, which by itself consists of three sub parts, focuses on the formation of excimers in matrix materials based on the widely used 4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl (pCBP) which is not suitable for deep blue phosphorescent emitters due to its triplet level of 2.65 eV. By modifying the chemical structure of the molecule the chemical and physical properties can be changed in such a way that the resulting molecules have appropriate singlet and triplet energies to be used in blue OLEDs. In the first place four modified pCBP molecules are investigated with respect to their tendency to form excimers. A sterically induced torsion in the center of the molecule results in a reduction of the conjugation length and therefore in an increase of the singlet and triplet energies. This modification leads to the molecule pCDBP. Another approach is to connect the two halves of the molecule by a meta- instead of a para connection resulting in mCBP. Also, a combination of both approaches can be used to get mCDBP. In both of the molecules with the sterically induced torsion the triplet levels increase to 3.0 eV while the corresponding energy of mCBP is at 2.8 eV.

The determination of neat film phosphorescence of the four materials shows that there is no difference in shape and energetic position between the spectra of non-twisted molecules pCBP and mCBP in film and solution. The twisted compounds pCDBP and mCDBP show a broad and unstructured triplet emission compared to the solution spectra that originates from excimers. By a comparison to the literature the origin of the emission can be identified. While the central biphenyl is the source for the phosphorescence in planar molecules pCBP and mCBP the triplet emission in pCDBP and mCDBP stems from the outer carbazole moieties due to the intramolecular twist and the resulting displacement of the charge carrier density out of the center. Therefore, the tendency to form excimers is way higher in those twisted molecules, for excimers are often based on interactions between carbazole units.

In the second section of the first part these results are incorporated in a broader context. The four matrix materials are compared to their Triphenylamine (TPA) based counterparts. Despite the missing connection between the outermost phenyl rings compared to carbazole the TPA based series shows the same behaviour as it prevails in the carbazole based series. There is also excimer emission in a neat film of TDAD where an intramolecular torsion is achieved by an additional methyl group. By use of TD-DFT calculations the distribution of charge carrier density in ground and excited singlet and triplet state can be determined. The results further support the experimental findings. By comparing the molecules with completely planar compounds on the one hand and the molecular building blocks N-Phenylcarbazole and Triphenylamine on the other hand it shows that with increasing molecular torsion the charge carrier density is pushed to the outer moieties in the excited state. The formation of excimers is based on intermolecular interactions of these units.

In the third section of the first part the two bipolar matrix materials BPTRZ and MBPTRZ are investigated. Both compounds feature a hole conducting carbazole moiety and an electron conducting triazine unit – which is a widely used concept to ensure a balanced charge carrier transport in a matrix material. Molecularly both materials differ in an additional methyl group in MBPTRZ inducing an intramolecular torsion. Despite the bipolar character of BPTRZ and MBPTRZ there are excimers in MBPTRZ due to the displacement of charge carrier density to the outer carbazole moieties. In contrast, BPTRZ stays planar in the excited state and therefore the charge carrier density localizes on the central biphenyl which suppresses the formation of excimers.

In the second part of this thesis a series of four S,N-heteroheptacenes is investigated with respect to their spectroscopic properties depending on the ratio of thiophene and pyrrole rings as well as their molecular arrangement. It shows that the two molecules with thienothiophene endcaps have higher photoluminescence quantum efficiencies than the ones with thienopyrrol endcaps. By the change of the intramolecular dipole moment – depending on the arrangement of the rings – thienopyrrole end capped compounds form excimer precursors already in highly diluted solutions, acting as non-radiative decay channels and therefore having a negative influence on the photoluminescence efficiency. With increasing concentration those excimers become visible in the emission spectra.

The third part of this work deals with two newly developed pyrene based polymers whose backbones are similar to the widely known ladder type polymer MeLPPP. Molecular pyrene is known to form excimers and therefore the question arises how this tendency to form excimers affects the polymers based on pyrene. The polymers show a superposition of pyrene specific and MeLPPP specific properties. Although the excited S_1 state delocalizes over the polymer backbone the oscillator strength of the $S_0 - S_1$ transition is about half an order of magnitude lower than in other conjugated polymers, which is due to the symmetry forbidden transition in molecular pyrene. Furthermore, the intrinsic lifetime of the first excited singlet state is one order of magnitude longer than in MeLPPP. Both polymers tend to form excimers in neat film. This property is absent in MeLPPP.

The focus of this thesis is on excimer forming molecules. Therefore, a wide spectrum of compounds is investigated. Besides uni- and bipolar carbazole and triphenylamine based matrix materials where the tendency to form excimers depends on the geometry of the molecules in the

excited state, the context of this work also involves small thiophene and pyrrole containing molecules. In these compounds the tendency to form excimers depends on the molecular arrangement and ratio of nitrogen and sulfur. Furthermore, this work features results on polymers based on pyrene which do not contain any heteroatoms in contrast to the other investigated compounds. In all investigated materials the mechanisms and structural causes leading to the formation of excimers have been identified.

2 Einleitung

2.1 Motivation

Organische Leuchtdioden sind aus dem modernen Leben nicht mehr wegzudenken. So basieren die Displays der Smartphones des Marktführers Samsung¹ bereits seit einigen Jahren auf AMOLED (Active Matrix Organic Light Emitting Diode) Technologie.^{2, 3} Doch auch Solarzellen und Feldeffekttransistoren auf Basis organischer Verbindungen sind kommerziell erhältlich. Abbildung 1 zeigt eine Übersicht verschiedener aktueller Geräte.



Abbildung 1: Technische Anwendungen auf OLED Basis. (a) Flexible Beleuchtungseinheit von Schott.⁴ (b) OLED TV von LG Electronics.⁵ (c) Samsung Galaxy S6 mit AMOLED Display.⁶

Der Schlüssel zur Herstellung effizienter organischer elektrooptischer Bauteile liegt im Verständnis molekularer Prozesse und interchromophorer Wechselwirkungen. Eine der wichtigsten Rollen spielt dabei der Effekt der Aggregation. Während die Aggregatbildung in organischen Solarzellen hilft, die Ladungsträgermigration nach der Trennung zu verbessern und eine regelmäßige Anordnung der Moleküle in organischen Feldeffekttransistoren ebenfalls die Mobilität der Ladungsträger erhöhen kann⁷⁻¹⁰, wirken sich Exzimer in organischen Leuchtdioden negativ auf deren Effizienz, Farbreinheit und Lebensdauer aus.¹¹⁻¹³ Eine Ausnahme stellen Emitter dar, deren molekulare Struktur absichtlich die Bildung von Exzimeren unterstützt,¹⁴ beispielsweise um Weißlicht zu erzeugen.¹⁵⁻¹⁷

Moderne Organische Leuchtdioden bestehen aus mehreren funktionalen Schichten, wie Injektionsschicht, Ladungstransportschicht, Elektronen- oder Lochblockschicht und Emissionsschicht, von denen jede Einzelne einen Einfluss auf die ausgekoppelte Leistung der OLED hat. Die einzelnen Schichten müssen perfekt aufeinander abgestimmt sein, um die größtmögliche Energieeffizienz zu erhalten. Eine wichtige Voraussetzung ist eine hohe Rekombinationsrate innerhalb der Emissionsschicht, so dass alle Ladungsträger strahlend zerfallen, ohne auf dem Weg von den Elektroden hin zur Emissionsschicht strahlungslos deaktiviert zu werden.

Aktuelle OLEDs nutzen insbesondere für rote und grüne Emission keine Singulettmitter, da diese aufgrund der Spin-Statistik nur 25% aller generierten Ladungen in Photonen umwandeln können. Dieses Problem kann durch die Verwendung von hoch-emissiven Triplettmittern umgangen werden. Elemente wie Iridium oder Rubidium lockern das quantenmechanische Verbot von Spin-Flips durch ihre hohe Kernladungszahl und der damit einhergehenden Spin-Bahn-Kopplung auf und erlauben dadurch auch die Emission von Triplettexzitonen. Der größte Teil aktueller Emitttermoleküle enthält daher einen kleinen Anteil dieser Elemente. In Phosphoreszenz-OLEDs können somit nicht nur 25, sondern bis zu 100% der Exzitonen in Licht umgewandelt werden.¹⁸⁻²²

Um die OLEDs möglichst effizient zu machen, werden die Emitttermoleküle in eine sogenannte Matrix eingebettet. Der Anteil der Emitttermoleküle beträgt nur etwa 1-5%, der Rest der emissiven Schicht besteht aus Matrixmolekülen. Dieser geringe Anteil sorgt dafür, dass die Farbstoffmoleküle (i) räumlich weit genug voneinander getrennt sind, um keine Aggregate zu bilden und (ii) so niedrig konzentriert sind, dass Wechselwirkungen angeregter Zustände untereinander (wie Triplett-Triplett-Annihilation) effektiv verhindert werden. Weiterhin hat die Matrix die Aufgabe, Ladungen, die von beiden Seiten injiziert werden, effektiv zum Emitter zu transportieren.

Durch die hohe Triplettenergie der Farbstoffe müssen die Matrixmaterialien gewisse Bedingungen erfüllen. Zunächst muss das Matrixmaterial eine ausreichend hohe Triplettenergie besitzen, die noch höher als die des Emitters liegen muss, um einen Rücktransfer der Anregung vom Emitter zurück zur Matrix zu verhindern. Weiterhin muss das Matrixmaterial gute Transporteigenschaften sowohl für Elektronen als auch für Löcher aufweisen, da ein nicht-ausbalancierter Ladungsträgertransport innerhalb der Emitterschicht negative Auswirkungen auf die Leistung der OLED hat.²³⁻²⁵ Diese Bedingungen schränken die Auswahl an geeigneten Matrixmaterialien stark ein. Die Suche nach geeigneten Verbindungen ist nach wie vor ein aktuelles Thema der Forschung auf dem Gebiet der organischen Elektronik.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, zu untersuchen inwiefern neue Matrixmaterialien zur Bildung von Exzimeren neigen und welche Faktoren dies begünstigen oder verhindern. Für ein tieferes Verständnis des Zusammenhangs aus molekularer Struktur und Tendenz zur Exzimerbildung wurden weiterhin kleine Moleküle mit Schwefel und Stickstoff als Heteroatome untersucht. Um den Einfluss der Heteroatome besser zu verstehen, erstreckt sich der Inhalt dieser Arbeit weiterhin auf Polymere auf Pyrenbasis, die keine Heteroatome besitzen, jedoch in gesponnenen Filmen ebenfalls Exzimer bilden.

2.2 Angeregte Zustände in organischen Halbleitern

2.2.1 Elektronische Anregungen

Die Grundlage aller organischen Moleküle bildet das Kohlenstoffatom. Durch seine besondere elektronische Konfiguration werden die halbleitenden Eigenschaften in Polymeren oder organischen Molekülen erst möglich. Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ und hat somit zwei freie Elektronen zur Verfügung, die eine kovalente Bindung ausbilden könnten. Da es jedoch energetisch günstiger ist, bildet das Kohlenstoffatom Hybridorbitale aus, wobei das vollbesetzte s- und die zwei einfach besetzten p-Orbitale der äußersten Elektronenschale miteinander kombiniert werden. Durch die vier zur Verfügung stehenden Elektronen und Orbitale ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) ergeben sich die drei in Abbildung 2 dargestellten Möglichkeiten der Hybridisierung. Wechselwirkt das s-Orbital mit allen drei p-Orbitalen, bilden sich vier entartete sp^3 -Hybridorbitale, die gleichmäßig unter einem Winkel von 109.5° im Raum verteilt sind. Die zweite Möglichkeit der Kombination beinhaltet die Wechselwirkung zweier p-Orbitale mit dem s-Orbital, wonach sich drei sp^2 -Hybridorbitale ergeben, die alle drei in einer Ebene liegen und miteinander jeweils einen Winkel von 120° einnehmen. Das verbleibende p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Eine weitere planare Anordnung ergibt sich durch die Kombination des s-Orbitals mit einem p-Orbital. Hierbei entstehen zwei sp -Hybridorbitale, die in einer Ebene stehen und einen 180° Winkel ausbilden. Auch in diesem Fall stehen die zwei verbleibenden p-Orbitale senkrecht auf der Ebene.

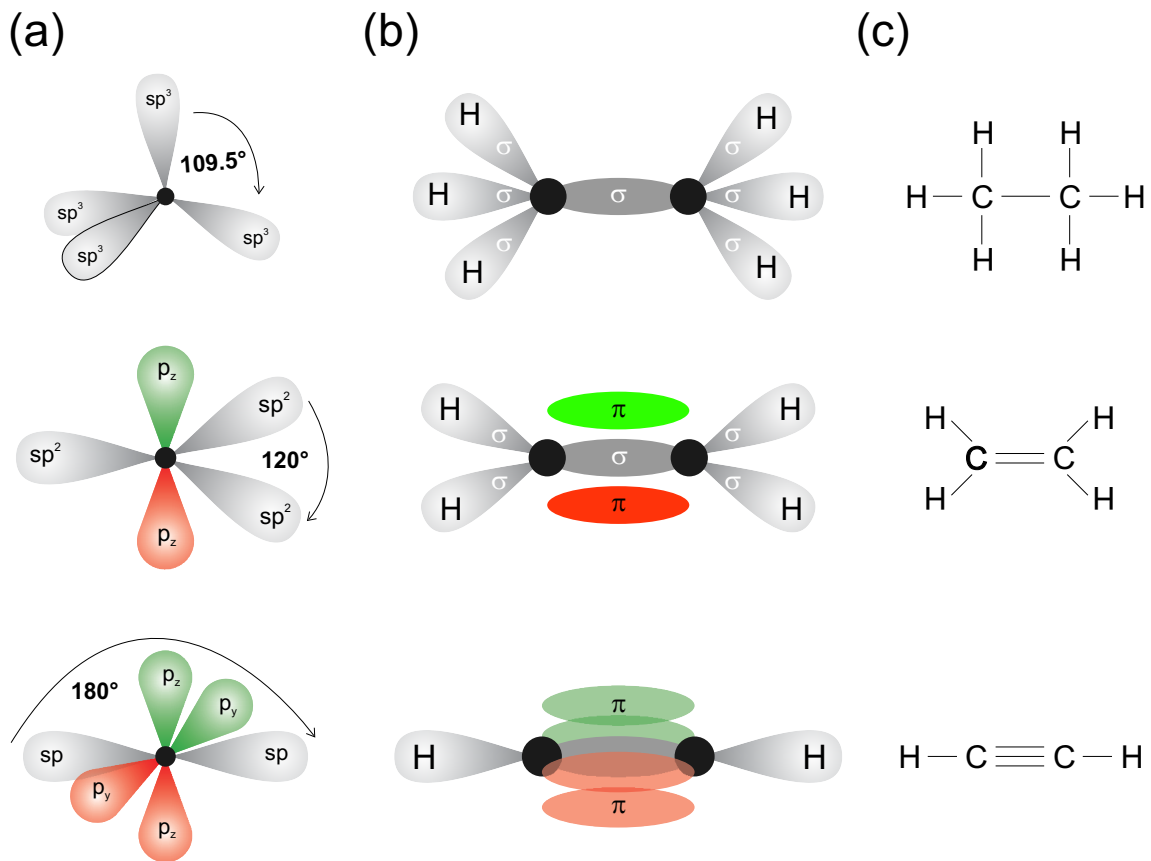


Abbildung 2: (a) sp³- (oben) sp²- (Mitte) und sp-Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms mit dazugehörigen Winkeln. (b) Verbindungen der Moleküle Ethan, Ethen und Ethin mit indizierten σ- und π-Bindungen (c) Strukturformeln der dargestellten Moleküle.

Durch die drei verschiedenen Hybridisierungs-Mechanismen kann ein Kohlenstoffatom auch drei verschiedene kovalente Bindungen ausbilden: Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung (Abbildung 2b). Die jeweils einfachsten Beispiele hierfür sind die Moleküle Ethan, Ethen und Ethin (Abbildung 2c). Bindungen, bei denen die größte räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen rotationssymmetrisch um die Verbindungsachse zwischen zwei Kohlenstoffatomen liegt, werden σ-Bindungen genannt. Von π-Bindungen spricht man wenn die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen über und unter dieser Verbindungsachse am größten ist.

Durch die Wechselwirkung der Molekülorbitale zweier oder mehrerer Moleküle spalten die Energieniveaus, wie in Abbildung 3 schematisch für Ethen dargestellt, in bindende und anti-bindende Orbitale auf. Das höchste besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, kurz HOMO) ist ein bindendes π-Orbital, das niedrigste unbesetzte Orbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, kurz LUMO) ist ein antibindendes π*-Orbital.

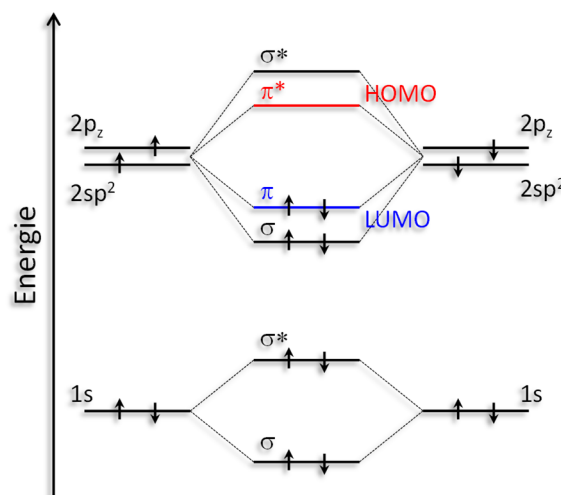


Abbildung 3: Energieschema zweier isolierter sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffmoleküle und des Ethens (die σ -Bindungen, die sich zwischen den Kohlenstoffen und Wasserstoffen ausbilden, sind hier nicht dargestellt).

Die Grundlage der halbleitenden Eigenschaft in organischen Polymeren und Molekülen liegt in dem geringen energetischen Abstand zwischen π - und π^* -Orbitalen.²⁶ Am Beispiel des Benzolrings zeigt sich, dass es oft keine feststehende Ausbildung von Einfach- und Doppelbindungen gibt, sondern vielmehr eine Überlagerung der Konformationen. Dadurch erstreckt sich der Konjugationspfad über den gesamten Ring und die π -Elektronen sind delokalisiert. Durch die kovalente Verknüpfung vieler derartiger konjugierter Einheiten wie Benzolringe oder Thiophene entstehen π -konjugierte Polymere, die π -Elektronen können theoretisch über die gesamte Kettenlänge delokalisieren. Eingeschränkt wird die räumliche Ausdehnung der Konjugation insbesondere durch die Variation der Dispersionskräfte der Umgebung, aber auch durch Defekte, Fehlstellen, Drehungen oder Knicke.²⁶

2.2.2 Singulett- und Triplettzustände

Im Grundzustand ist das HOMO in organischen Materialien nach dem Pauli Prinzip mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt, wobei die Spinquantenzahl des einen Elektrons $s_1 = +1/2$ und die des anderen $s_2 = -1/2$ ist. Der Gesamtspin ist $S = \sum_i s_i = 0$. Im LUMO befinden sich keine Elektronen. Wird dem System per optischer Anregung zusätzliche Energie zugeführt, kann ein Elektron vom HOMO ins LUMO angehoben werden, wobei die beiden Elektronen nach wie vor komplementären Spin besitzen. Man spricht im Falle von antiparallelen Spins von einem (angeregten) Singulettzustand. Über *Intersystem Crossing* (ISC) kann jedoch der Spin des angeregten Elektrons umgeklappt werden, so dass die beiden höchstenergetischen Elektronen die gleiche Spinquantenzahl besitzen und parallel ausgerichtet sind. Für den Betrag des Gesamtspins S gilt $S = 1$, das gesamte System befindet sich dann in einem Triplettzustand. Die Terminologie begründet sich in der Multiplizität der jeweiligen Zustände, die sich über $M = 2S + 1$ berechnet. Im Falle von Singulets gilt demnach $M = 1$ und für Triplets $M = 3$. Triplettzustände sind also dreifach entartet. In nullter Ordnung ist der Übergang zwischen

Singulett- und Triplettzuständen quantenmechanisch verboten, jedoch kann dieses Intersystem Crossing Verbot gelockert werden. Abbildung 4 zeigt eine schematische Übersicht über die möglichen optischen und thermischen Übergänge in einem organischen Molekül.

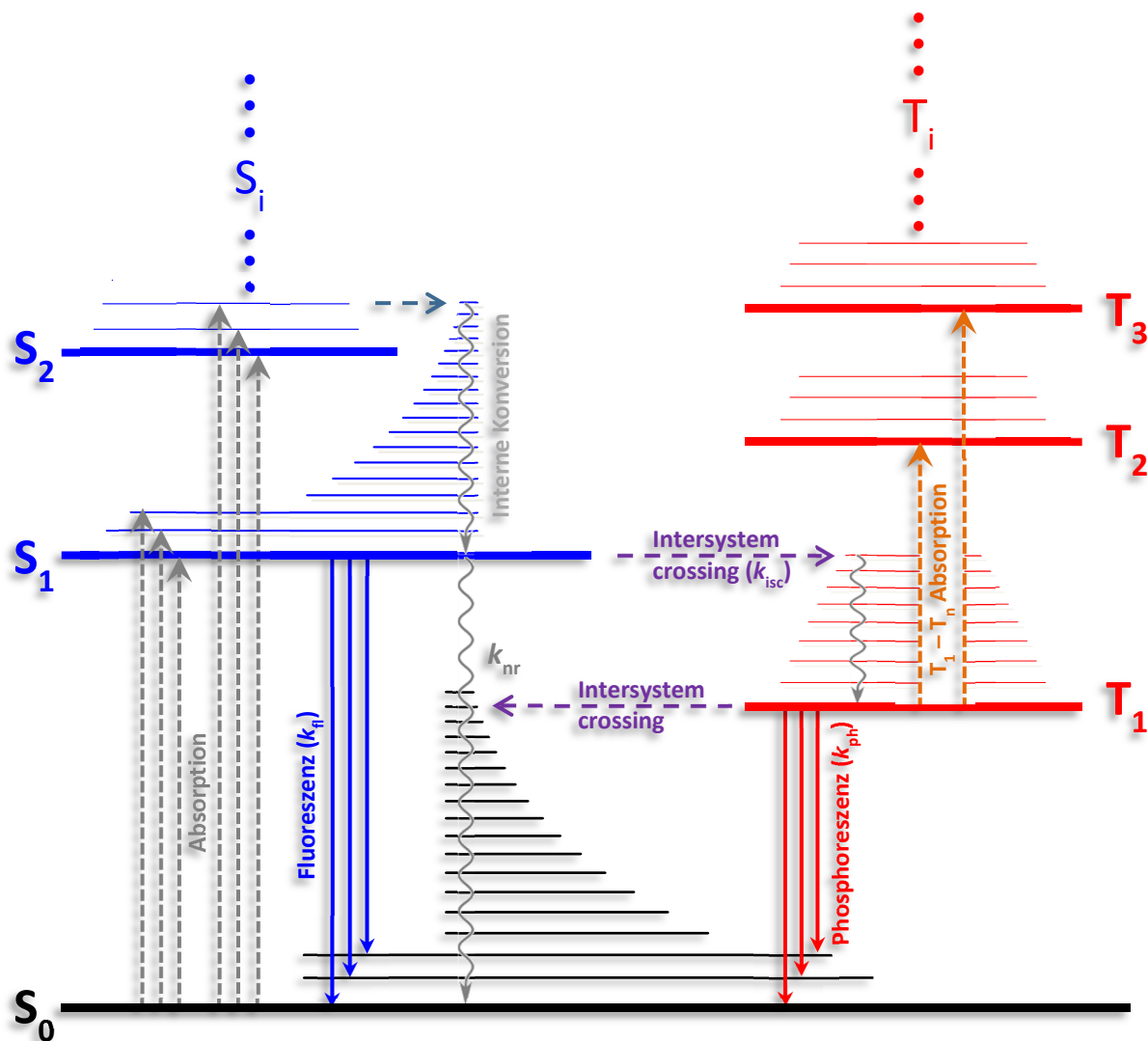


Abbildung 4: Jablonski Diagramm. Schematische Darstellung typischer elektronischer und vibronischer Übergänge in einem organischen Molekül. Die Absorption erfolgt vom Grundzustand S_0 in einen höheren angeregten Singulettzustand. Nach thermischer Relaxation über interne Konversion (die überschüssige Energie, die hierbei frei wird, wird über Kopplung an Phononen dissipativ an die Umgebung abgegeben), kann die Anregung entweder strahlend (Fluoreszenz, Rate k_{fi}) oder nichtstrahlend (Rate k_{nr}) in den Grundzustand oder über Intersystem Crossing (Rate k_{isc}) in den Triplettzustand übergehen. Von dort aus kann die Anregung entweder strahlend zerfallen (Phosphoreszenz, Rate k_{ph}) oder zurück in den Singulett übergehen und nichtstrahlend in den Grundzustand relaxieren. Abbildung nach Pope und Swenberg.²⁷

Die Ursache für Intersystem Crossing können zwei Prozesse sein. Einerseits kann das Umklappen des Spins durch starke Spin-Bahn-Kopplung (*Spin Orbit Coupling*, kurz: SOC) erfolgen, deren Stärke in vierter Potenz von der Kernladungszahl abhängt.²⁸ Ursache für SOC ist die Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit dessen durch seinen Bahndrehimpuls erzeugten magnetischen Moments.²⁹ Wie bereits erwähnt, ist das Verhältnis von Singulett- zu

Triplettzuständen 1:3 – in reinen Fluoreszenzemittern werden also maximal nur 25% der möglichen Anregungen in Licht umgewandelt. Für eine theoretische Ausbeute von 100% müssen auch die Triplettzustände mit genutzt werden. Der strahlende Zerfall vom angeregten Triplett in den Grundzustand wird *Phosphoreszenz* genannt.

Da der $T_1 \rightarrow S_0$ Übergang aufgrund von Spin-Auswahlregeln eigentlich verboten ist, besitzen Triplett-Anregungen eine wesentlich höhere Lebensdauer als Singulett. Die Triplett-Lebenszeit in rein organischen Materialien kann dabei Sekunden betragen. In organometallischen Verbindungen beträgt die Lebenszeit jedoch aufgrund der hohen Spin-Bahn-Kopplung und der damit einhergehenden hohen Intersystem Crossing Rate einige Mikrosekunden.³⁰

Als geeignete Emitter-Materialien in organischen Leuchtdioden haben sich seit Ende des zwanzigsten Jahrhunderts organometallische Verbindungen auf Basis von Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) erwiesen. Dabei wird ein Übergangsmetall mit entsprechend hoher Kernladungszahl in ein organisches Grundgerüst eingesetzt. Eine kurze Übersicht häufig verwendeter und effizienter Phosphoreszenzemitter findet sich in Kapitel 2.2.6.

In rein organischen Materialien ohne Schwermetall und demnach schwacher Spin-Bahn-Kopplung sorgt ein anderer Effekt für die Besetzung von Triplettzuständen. Über „*out-of-plane*“-Schwingungen, also Schwingungen aus der Ebene des Moleküls heraus, kann die entsprechende Spin-Bahn-Wechselwirkung induziert werden. Während in Schwingungen, die in der Molekülebene liegen, keine Wechselwirkung von $\pi^{(*)}$ und $\sigma^{(*)}$ Orbitalen stattfinden, sorgen Schwingungen aus der Ebene heraus für eine Mischung von $\pi^{(*)}$ und $\sigma^{(*)}$ Orbitalen und damit einer Wechselwirkung von p_x und p_z Orbitalen, die eine Änderung des Bahndrehimpulses des Elektrons mit sich zieht. Diese Änderung unter gleichzeitiger Erhaltung des Gesamtdrehimpulses wird durch ein Umklappen des Spins relativiert.

2.2.3 Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen: Dimere und Exzimer

Die hier folgenden Erklärungen beziehen sich auf Wechselwirkungen einzelner Moleküle untereinander und vernachlässigen zunächst das Phänomen der Aggregatbildung in Polymerketten wie P3HT.³¹ Im Gegensatz zur Einzelmolekülspektroskopie, bei der die Eigenschaften einzelner, separierter Moleküle Gegenstand der Forschung sind, wurden die in dieser Arbeit dargestellten Experimente an Lösungen oder Filmen durchgeführt, in denen eine nicht vernachlässigbare Wechselwirkung zwischen Molekülen untereinander existiert.

Speziell in Filmen oder auch Lösungen höherer Konzentration (als Beispiel sei hier Pyren genannt, bei dem Exzimerbildung bereits ab einer Konzentration von 10^{-4} mol/l beginnt³²) zeigen sich diese Wechselwirkungen auf verschiedene Arten. Während bei modernen, funktionalen low-bandgap Polymeren für organische Solarzellen und organische Feldeffekttransistoren wie P3HT oder PCPDTBT Aggregatbildung erwünscht ist, um die Mobilität der Ladungsträger zu erhöhen und einen effektiven Transport von Ladungsträgern zu der jeweiligen Elektrode zu gewährleisten,³³⁻³⁶ kann eine Aggregatbildung in organischen Leuchtdioden negative Auswirkungen auf deren Effizienz haben.¹¹⁻¹³ Eine spezielle Art von Aggregaten stellen Exzimer dar. Der Begriff Exzimer

(englisch *Excimer*) ist eine verkürzte Zusammensetzung aus den Wörtern *Excited* und *Dimer* und steht für eine Anregung, die sich über zwei gleiche Moleküle erstreckt (im Falle unterschiedlicher Moleküle spricht man von *Exciplex* = *Excited Complex*).

Im Folgenden werden zwei identische Moleküle M_1 und M_2 betrachtet. Während die Teilchen im Grundzustand nicht wechselwirken (ausgenommen van-der-Waals-, sowie permanente Dipol-Dipol-Kopplungen) und sich bei entsprechend kleiner räumlicher Trennung sogar abstoßen, kann die Anregung eines der zwei Moleküle für eine temporäre stabilisierende Interaktion der beiden sorgen. Befindet sich M_1 oder M_2 in einem angeregten Zustand, kann durch eine molekülübergreifende Wechselwirkung der beiden eine Energieabsenkung dieses Subsystems erreicht werden.³⁷ Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der Energieniveaus. Bei entsprechend kleiner räumlicher Trennung spalten HOMO und LUMO von M_1 und M_2 durch Wechselwirkungen jeweils in ein energetisch höher und ein energetisch tiefer liegendes Orbital auf. Handelt es sich um identische Moleküle, so ist die Aufspaltung der ursprünglichen Niveaus symmetrisch um den Betrag ΔE (vgl. Abbildung 5), bei unterschiedlichen Molekülen zeigt sich eine Asymmetrie in der Aufspaltung. Liegen beide Moleküle im Grundzustand vor, würde sich aus dieser Aufspaltung rein energetisch kein Vorteil ergeben, da zwei Elektronen zwar um den Betrag ΔE abgesenkt, jedoch auch zwei Elektronen um den gleichen Betrag angehoben werden würden.

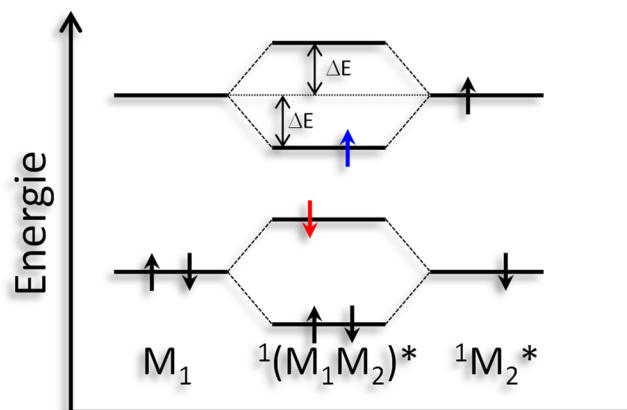


Abbildung 5: Energieschema für zwei separate Moleküle im Grund- (M_1) und angeregten Zustand (M_2^*) und ein Singulett Exzimer $^1(M_1M_2)^*$.

Befindet sich eines der beiden Moleküle in einem angeregten Zustand, so ergibt sich durch die Aufspaltung und entsprechende Besetzung der neuen Orbitale ein Nettoenergiegewinn von $2 \times \Delta E$, da drei der vier beteiligten Elektronen in ihrer Energie um ΔE abgesenkt werden und nur eines um ΔE angehoben wird. Diese Energieabsenkung sorgt für eine stabilisierende Interaktion der beiden Moleküle, die ausschließlich im angeregten Zustand existiert. Daher lassen sich Exzimer auch nicht anhand des Absorptionsspektrums einer Probe identifizieren.

Aus quantenmechanischer Betrachtungsweise setzt sich die Gesamtwellenfunktion des angeregten Zustands eines Exzimers aus zwei Teilen zusammen, einem kovalenten und einem ionischen:²⁶

$$\Psi = c_1 \Psi(M_1^* M_2) \pm c_2 \Psi(M_1 M_2^*) + c_3 \Psi(M_1^+ M_2^-) \pm c_4 \Psi(M_1^- M_2^+) \quad (1)$$

Hierbei steht M_n^* für ein angeregtes, M_n^+ für ein positiv und M_n^- für ein negativ geladenes Molekül. c_1, c_2, c_3 und c_4 sind Normierungskonstanten. In Exzimeren dominiert der vordere Teil in Gleichung 1, so dass gilt $c_{1/2} \gg c_{3/4}$.

Abbildung 6 zeigt eine schematische Darstellung der Potentialkurven eines isolierten Moleküls (rechter Teil) und zweier Exzimer-bildender Moleküle. Im ersten Fall sind sowohl Grundzustand als auch angeregter Zustand bindend, Absorptions- und Fluoreszenzspektrum sind idealerweise spiegelsymmetrisch und durch Vibrationsniveaus strukturiert. Die Verschiebung zwischen dem 0-0 Absorptions- und dem 0-0 Emissionspeak¹ (*Stokes Shift*) ist einerseits energetischer und geometrischer Relaxation, und andererseits Effekten, die durch die Polarisierung im Medium hervorgerufen werden geschuldet. Bei idealisierter Betrachtung würden die beiden 0-0 Übergänge aufeinander liegen.

¹ Obwohl diese Arbeit in Deutsch verfasst ist, werden die ausgeprägten lokalen oder globalen Maxima in Absorptions- und Emissionsspektren mit dem Ausdruck „Peak“ (englisch für: „Gipfel“, „Höchstwert“, „Maximum“) bezeichnet. Dies geschieht einerseits in Ermangelung adäquater deutscher Fachausdrücke, als auch vor dem Hintergrund, dass der Begriff „Peak“ bereits Einzug in den alltäglichen Sprachgebrauch eines deutschsprachigen Spektroskopikers gefunden hat.

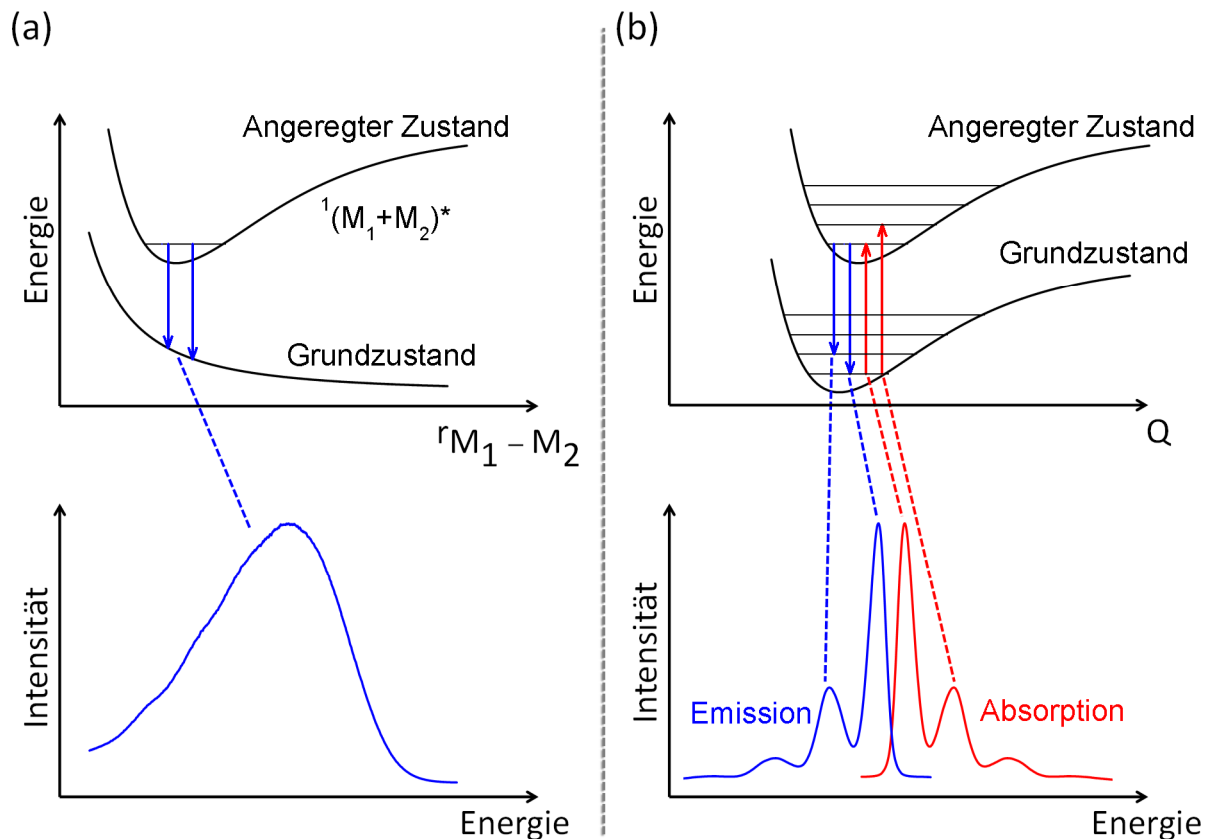


Abbildung 6: Potentialkurven und dazugehörige Spektren eines (a) Exzimers und eines (b) Monomers. $r_{M_1-M_2}$ bezeichnet den intermolekularen Abstand zwischen den Molekülen M_1 und M_2 und Q steht für die intramolekulare Konfigurationskoordinate des Monomers.

Der linke Teil von Abbildung 6 zeigt die Potentialkurven für Exzimerbildung. Wie aus der Darstellung ersichtlich, ist nur der angeregte Zustand bindend. Durch strahlende oder nichtstrahlende Deaktivierung dieses Zustands, der sich über beide am Prozess beteiligten Moleküle erstreckt, gelangen beide Teilchen wieder in ihren Grundzustand und stoßen sich gegenseitig ab. Da im Grundzustand keine gemeinsamen Vibrationsniveaus der beiden Teilchen existieren, ist das Exzimerspektrum verbreitert und zeigt keine Struktur.

Ein klassisches Beispiel für Exzimeremission stellen Pyrenverbindungen dar.³² Durch die planare Struktur des Pyrens und das Fehlen von Seitenketten ist eine gestapelte Anordnung zweier oder auch mehrerer Moleküle leicht möglich, was die Bildung von Exzimeren begünstigt. Abbildung 7 zeigt eine schematische Darstellung der Fluoreszenz von Pyrenlösung bei verschiedenen Konzentrationen. Ausgehend von einer verdünnten 10^{-5} mol/l Lösung zeigt sich zunächst ein strukturiertes Spektrum im blauen Spektralbereich. Mit steigender Konzentration erwächst im roten Ende der Monomeremission eine weitere, unstrukturierte Bande, die aus der Bildung von Exzimeren stammt. Die Spektren wurden auf den 0-0 Übergang des Monomers normiert, um das Anwachsen des Verhältnisses zwischen Exzimer- und Monomeremission mit steigender Konzentration besser zu visualisieren. Bei entsprechend hoher Konzentration übersteigt die Intensität der Exzimeremission sogar die der Monomeremission.

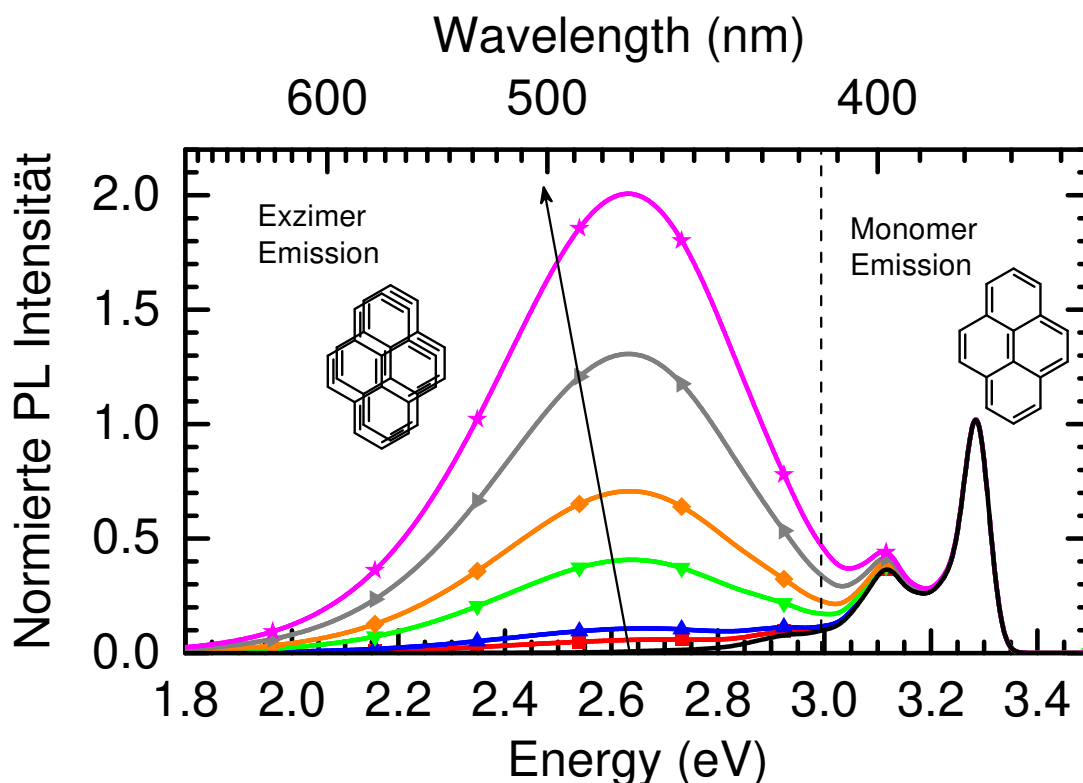


Abbildung 7: Schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Fluoreszenz in Pyrenlösung. Neben der Monomeremission im blauen Spektralbereich wächst mit steigender Konzentration (in Richtung des Pfeils) eine breite unstrukturierte Bande an, die von Exzimeremission stammt. Abbildung nach Birks.³²

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien beinhalten unter anderem pCBP (4,4'-bis(9-carbazolyl)-biphenyl) Verbindungen, deren Tendenz zur Exzimerbildung in der Literatur bekannt ist.³⁸⁻⁵⁹ Molekulares Carbazol besteht aus zwei kovalent verknüpften Benzolringen, die durch eine zusätzliche Stickstoffbrücke in eine planare Anordnung gezwungen werden (siehe Abbildung 8a). Man unterscheidet zwei Sorten von Exzimeren. Je nach Ausdehnung der Überlagerung zweier Carbazoleinheiten, spricht man einerseits von einem *Partial Overlap* und andererseits von einem *Sandwich Type* Exzimer. Beim Partial Overlap Exzimer (dargestellt in Abbildung 8b) überlappt ein Benzolring eines Moleküls mit einem Benzolring eines anderen Moleküls, es ergibt sich also eine partielle Überlappung. Beim Sandwich Type Exzimer liegen beide Carbazoleinheiten nahezu deckungsgleich übereinander (Abbildung 8c).

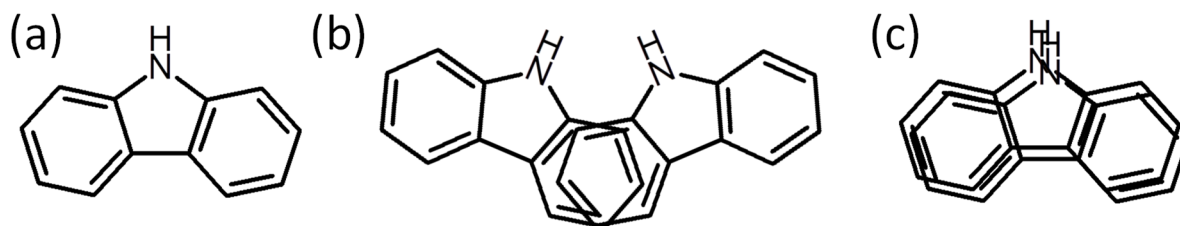


Abbildung 8: (a) Carbazol Molekül (b) Partial Overlap und (c) Sandwich Type Exzimer aus zwei Carbazol Molekülen.

Die entsprechenden Spektren zeigen Tani et. al⁶⁰ anhand von speziell synthetisierten Arrangements von Carbazolen. Während die Fluoreszenz von monomolekularem Carbazol stark strukturiert ist, sind die Fluoreszenzspektren sowohl des Partial Overlap, als auch des Sandwich Type Exzimers komplett strukturlos und im Vergleich zu Carbazol rot verschoben. Gleiches gilt auch für die Phosphoreszenz des Sandwich Type Exzimers.

2.2.4 Elektromer/Electroplex

Die oben dargestellten Ausführungen zu Exzimeren beziehen sich auf die rein optische Anregung einer Probe. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer elektrischen Anregung – die entsprechende Emission des Materials wird *Elektrolumineszenz* genannt. Bei elektrischer Anregung wird die Probe zwischen zwei Elektroden gebracht, die jeweils Elektronen und Löcher in das Material injizieren. Genau wie unter Anregung mit Licht, können auch hier angeregte Zustände gebildet werden, die sich über zwei gleiche oder unterschiedliche Moleküle erstrecken. Man spricht dabei von *Elektromeren* beziehungsweise von *Electroplexen*.

Nach Ergebnissen von Hayer et. al⁶¹ erklärt sich die Entstehungsweise solcher Electroplexe wie folgt. Zunächst wird eine positiv geladene Vorstufe zum Exziplex gebildet, indem ein positiver Ladungsträger durch die Zustandsdichte (*Density of States* – DOS) migriert bis er sich auf ein Molekül setzt und sich dieses zusammen mit seinem nächsten Nachbarmolekül geometrisch so anordnet, dass beide dicht beieinander liegen. Ein zusätzliches Elektron sorgt für eine weitere Geometrieänderung und ein sich über beide Moleküle erstreckender, angeregter Zustand (also ein Elektromer) wird gebildet. Die Emission folgt dann von diesem Zustand aus.

2.2.5 Förster- und Dexterenergietransfer

In dicht gepackten Anordnungen wie sehr konzentrierten Lösungen, vor allem aber in Filmen, in denen sich die Moleküle räumlich sehr nahe sind oder sogar in direktem Kontakt stehen, tritt strahlungsloser Energietransfer auf. Die Grundlage für einen strahlungslosen Energietransfer bildet ein angeregter Donor, der durch Wechselwirkungen mit einem energetisch niedriger liegenden Akzeptor gekoppelt ist. Am Ende des Prozesses wird die Energie des Donors über diese Kopplungen auf den Akzeptor übertragen:



Man unterscheidet zwei verschiedene Mechanismen, einerseits den Energietransfer basierend auf Coulomb-Wechselwirkung beziehungsweise Dipol-Dipol-Kopplung (*Förster-Energietransfer*) und andererseits den Energietransfer, dessen Grundlage der Austausch von Elektronen ist (*Dexter-Energietransfer*). Die Transferrate kann in beiden Fällen gemäß Fermis goldener Regel abgeschätzt werden:

$$k_{ET} \sim |\langle \Psi_f | \hat{H}_{DA} | \Psi_i \rangle|^2 \rho \quad (3)$$

ρ steht für die Zustandsdichte. Der Wechselwirkungshamiltonian \hat{H}_{DA} kann in zwei Beträge aufgespalten werden:

$$k_{ET} \sim \underbrace{|\langle \Psi_f | \hat{H}_{DD} | \Psi_i \rangle|^2}_{\text{Dipol-Dipol Wechselwirkung}} + \underbrace{|\langle \Psi_f | \hat{H}_{Ex} | \Psi_i \rangle|^2}_{\text{Austausch-Wechselwirkung}} \quad (4)$$

Für größere Donor-Akzeptor-Abstände überwiegt der erste Summand und die Moleküle werden als klassische oszillierende Dipole angesehen. Auf molekularer Ebene kann man sich diese Oszillationen als Verschiebung der Elektronen entlang des molekularen Grundgerüsts vorstellen. Das angeregte Donor-Molekül D^* oszilliert in seiner Eigenfrequenz ν und kann dadurch in Nachbarmolekülen ebenfalls Oszillationen induzieren. Abbildung 9a zeigt eine schematische Darstellung des resonanten Förster-Energietransfers.

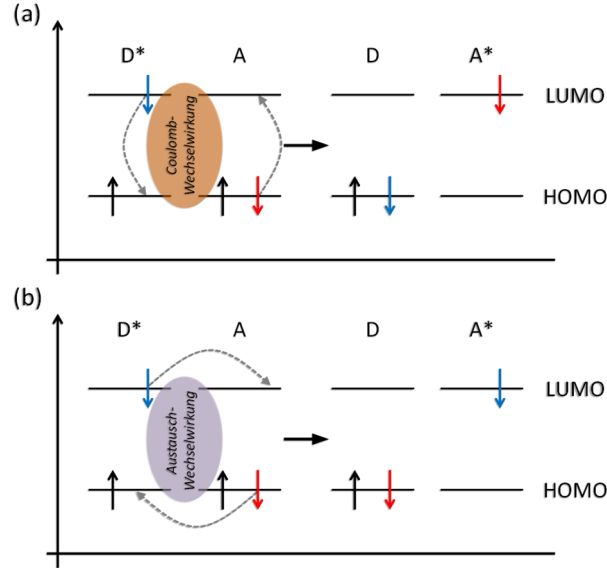


Abbildung 9: Schematische Darstellung verschiedener Energietransfermechanismen. (a) Förster- und (b) Dextertransfermechanismus.

Für eine quantitative Abschätzung der Energietransferrate durch Coulomb-Wechselwirkung betrachtet man die Multipolentwicklung der elektrostatischen Wechselwirkung. Im Falle großer Donor-Akzeptor-Abstände überwiegt hierbei der Dipol-Term, der eine umgekehrte Proportionalität zum kubischen Abstand aufweist. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie ergibt sich durch Multiplikation mit dem Produkt der Dipolmomente von Donor und Akzeptor.³⁷ Die Energietransferrate ist nach Gleichung 3 also umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstands zwischen Donor und Akzeptor:

$$k_{ET} \sim (E_{Dipol-Dipol})^2 \approx \left(\frac{\bar{\mu}_D \bar{\mu}_A}{R_{DA}^3} \right)^2 = \frac{\bar{\mu}_D^2 \bar{\mu}_A^2}{R_{DA}^6} \quad (5)$$

Hierbei muss noch ein Orientierungsfaktor κ berücksichtigt werden, der die Orientierung der beiden Dipolmomente zueinander beinhaltet. Insgesamt ergibt sich:³⁷

$$k_{ET} = \alpha \times \frac{\Phi_D}{\tau_D^0} \times \frac{\kappa^2}{R_{DA}^6} \times \int I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (6)$$

α ist eine Konstante, Φ_D die Quantenausbeute des Donors ohne Akzeptor, τ_D^0 die Photolumineszenzlebensdauer des Donors ohne Akzeptor. Der letzte Faktor des Produkts stellt das Überlappintegral zwischen dem normierten Emissionsspektrum des Donors und dem Extinktionskoeffizienten des Akzeptors dar. Die gebräuchlichere Form dieser Gleichung ist:

$$k_{ET}^{Förster} = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (7)$$

Hierbei ist R_0 der Förster-Radius. Für $R_0 = R_{DA}$ wird $k = 1/\tau_D^0$. Somit ist der Förster-Radius ein Maß für den Abstand zwischen Donor und Akzeptor, bei dem Energietransfer vom Donor zum Akzeptor und spontaner Zerfall des angeregten Donors gleich wahrscheinlich sind. Für $R_{DA} < R_0$ überwiegt Energietransfer, wohingegen für $R_{DA} > R_0$ die Deaktivierung von D^* wahrscheinlicher ist.⁶²

Für kleine Abstände zwischen Donor und Akzeptor liefert der Austauschterm in Gleichung 4 den signifikanten Beitrag und Dexter-Transfermechanismus herrscht vor. Der Dexter-Transfermechanismus beruht auf der Austauschwechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor, weshalb die Transferrate exponentiell vom Wellenfunktionsüberlapp zwischen beiden abhängt:

$$k_{ET}^{Dexter} = K J e^{-\frac{2R_{DA}}{R_{DA}^0}} \quad (8)$$

K ist ein Parameter, der die Orbitalwechselwirkung beinhaltet. J steht auch hier wieder für das normierte spektrale Überlappintegral. R_{DA} repräsentiert den räumlichen Abstand zwischen Donor und Akzeptor und R_{DA}^0 stellt denjenigen Abstand zwischen beiden dar, den sie haben wenn sie in van-der-Waals Kontakt sind (van-der-Waals Radius). Abbildung 9b zeigt schematisch den Dexter-Transfermechanismus. Anders als beim Förster-Transfer werden im Falle von Dexter Elektronen ausgetauscht, weshalb auch Triplettanregungen transportiert werden können.²⁷

2.2.6 Funktionsweise einer OLED und die Rolle des Matrixmaterials

Das Wirkungsprinzip einer organischen Leuchtdiode basiert analog zu ihrem anorganischen Pendant auf der Injektion von Ladungsträgern, die in einer Emissionszone unter Aussendung von Licht rekombinieren. Um die von den Elektroden injizierten Ladungsträger effizient in die Emissionszone (*Emission Layer*, EML) zu transportieren, sind moderne OLEDs aus mehreren funktionalen Schichten aufgebaut. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 10a. Während sich Elektronen und Löcher in anorganischen Leuchtdioden in Leitungs- und Valenzband bewegen, findet der Ladungstransport in organische Halbleitermaterialien über die definierten HOMO- und LUMO-Energieniveaus statt.^{63, 64} Die HOMO- und LUMO-Level benachbarter Schichten müssen also für einen effektiven Transport perfekt aufeinander abgestimmt sein. Abbildung 10b zeigt schematisch die Energieniveaus einer OLED.

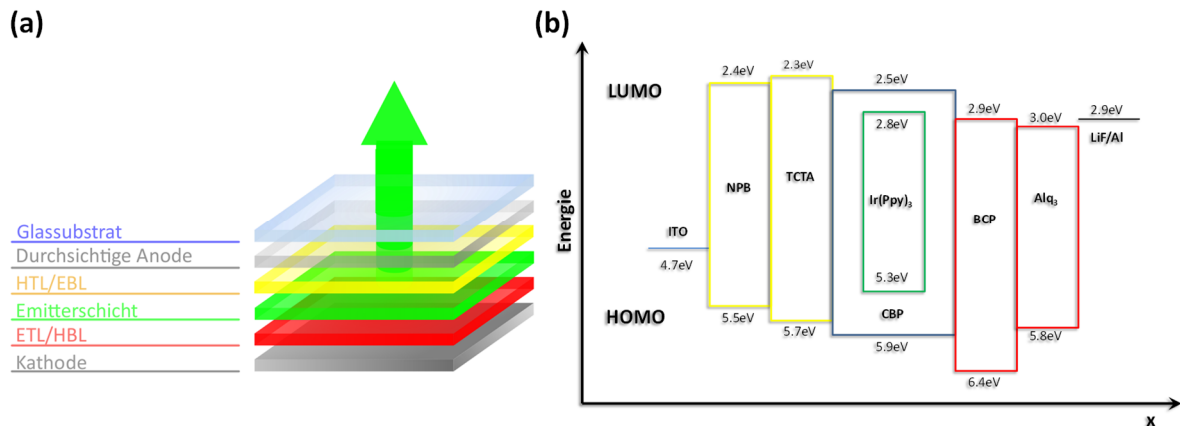


Abbildung 10: (a) Schematische Darstellung der wichtigsten funktionalen Schichten in einer organischen Leuchtdiode (b) Energieniveaus der HOMO- und LUMO-Levels der OLED.

Als Kathodenmaterial werden entweder Metalle mit geringer Austrittsarbeit wie Magnesium ($\phi = 3.7 \text{ eV}$) oder Calcium ($\phi = 3.0 \text{ eV}$) verwendet.⁶⁵ Oder, da diese Materialien bedingt durch eben diese niedrige Austrittsarbeit anfällig für Reaktionen mit Sauerstoff und Wasser sind, Aluminium, das sehr stabil gegenüber äußeren Einflüssen ist. Die relativ hohe Austrittsarbeit von 4.3 eV kann durch eine dünne Lithiumfluoridschicht kompensiert werden.^{66, 67} Als Anodenmaterial wird ein lichtdurchlässiges Material wie ITO (Indiumzinnoxid) verwendet.^{68, 69} Direkt nach den Elektroden finden sich Elektronen- beziehungsweise Loch-Injektionsschichten (*Electron/Hole Injection Layer*, EIL/HIL), die die Injektion der Ladungsträger durch angepasste Energieniveaus erleichtern.

Durch daran anschließende Elektronen- und Lochtransport-Schichten (*Electron/Hole Transport Layer*, ETL/HTL) wird ein effektiver Transport der Ladungsträger in Richtung Emissionszone gewährleistet. Neben den passenden Energielevels müssen die Materialien in den Transportschichten weitere Eigenschaften aufweisen. So muss ein Lochleiter für einen effizienten Lochtransport ein niedriges Ionisationspotential besitzen, was durch elektronenreiche Molekülgruppen wie Triarylamine gewährleistet wird. Typische Materialien sind N,N'-di(naphtha-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine (α -NPD)^{70, 71}, N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD)^{70, 71}, 1,1'-bis(4'-(N,N'-di(p-tolyl)aminophenyl)cyclohexane (TAPC)⁷¹ und 4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine (TCTA).⁷² Im Gegensatz dazu basieren Elektronenleiter aus elektronenarmen Einheiten wie Oxadiazolen⁷³, Pyridin⁷⁴, oder Triazin.^{75, 76} Durch die angrenzenden Block-Schichten wird das migrieren von Elektronen aus der Emitter-Schicht hin zur Anode und das Migrieren von Löchern hin zur Kathode verhindert, um so die Ladungsträgerdichte und damit die Rekombinationsrate in der Emissionsschicht so groß wie möglich zu halten. Oftmals besitzen die Transportschichten gleichzeitig auch blockende Eigenschaften für entgegengesetzte Ladungsträger.⁷⁷⁻⁸⁰

In der Mitte der OLED befindet sich das Matrixmaterial, in das ein geringer Prozentsatz Emitttermoleküle eingebettet ist. Die Aufgabe des Matrixmaterials ist neben der räumlichen Trennung der Emitttermoleküle, um so negative Effekte wie Aggregation und Selbstabsorption zu

verhindern, ein effizienter Ladungsträgertransport auf den Farbstoff, auf dem Elektron und Loch rekombinieren.

Die ersten funktionierenden OLEDs, die bereits eine externe Quanteneffizienz von 1% zeigten, wurden 1987 von Tang und van Slyke hergestellt, wobei das Molekül Alq₃ als Emitter verwendet wurde.⁸¹ In den folgenden Jahren wurden auch konjugierte Polymere aufgrund ihrer einfachen Prozessierbarkeit, hohen Stabilität und effizienten Elektrolumineszenz intensiv als Emitter in OLEDs untersucht. Beispiele hierfür sind *poly(p-phenylene vinylene)*^{82, 83} und *Polyfluoren*.⁸⁴⁻⁸⁹

Obwohl konjugierte Polymere als potentiell aktive Schichten galten, ist die maximal erreichbare Quantenausbeute durch diese Emitter nach oben hin stark beschränkt. Da es sich bei den oben genannten Verbindungen um Fluoreszenzemitter handelt – der strahlende Übergang also vom ersten angeregten Singulettzustand in den Grundzustand stattfindet, liegt die maximale interne Quantenausbeute aufgrund der Spinstatistik lediglich bei 25%.^{26, 37, 90}

Um dieses Problem der Spinstatistik zu umgehen, verwendeten Forrest und Thompson 2001 erstmals den Platin-Komplex *PtOEP* als Emitter in einer OLED, der es ermöglichte auch Triplettexzitonen in den Emissionsprozess einzubeziehen.²² Durch die hohe Kernladungszahl von Platin und der damit einhergehenden großen Spin-Bahn-Kopplung wird das Übergangsverbot aufgelöst, angeregte Elektronen können über Intersystem Crossing ihren Spin umklappen und danach radiativ in den Grundzustand übergehen.

Die effizientesten und in der Literatur am häufigsten vorkommenden phosphoreszierenden Emitter basieren auf Iridium. Als prominente Beispiele seien hier das blau-grüne FlrPic (bis[(4',6'-difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]iridium(III) picolinate)^{91, 92} das grüne Ir(ppy)₃ (fac-tri-(2-phenylpyridinato-N,C^{2'})iridium(III))^{18, 19} und das rote Btp₂Ir(acac) (bis[2-(2'-benzothienyl)pyridinato-N,C^{3'}](acetylacetonate)iridium)⁹³⁻⁹⁵ genannt. Obwohl rote und grüne phosphoreszierende Iridium-basierte Emitter langzeitstabil sind und bereits industriell verwendet werden, besteht nach wie vor Bedarf an blauen phosphoreszierenden Emittern.

Während die Emission reiner Singulettmitter innerhalb von Nanosekunden abfällt, liegt die Triplettlebensdauer im Bereich von Mikrosekunden.³⁰ Durch diese längere Lebensdauer können bei hohen Exzitonendichten negative Effekte wie Triplett-Triplett-Annihilation oder strahlungslose Deaktivierung der Anregungen an benachbarten Schichten auftreten. Triplett-Triplett-Annihilation bezeichnet das Phänomen, bei dem zwei angeregte Moleküle im Triplettzustand miteinander interagieren, wobei ein Molekül in einen höher angeregten Singulettzustand gehoben wird und das andere strahlungslos in den Grundzustand übergeht: $T_1 + T_1 \rightarrow S_n + S_0$. Eine Anregung geht also nicht-strahlend verloren.

Für eine effiziente organische Leuchtdiode werden die Emittermoleküle in geringen Prozentsätzen in optisch inerte Matrixmaterialien eingebettet, um Triplett-Triplett-Annihilation oder auch Selbstabsorption zu verhindern.⁹² Weiterhin haben diese Gastmaterialien die Aufgabe die Ladungsträger effizient auf die Emittermoleküle zu transportieren, wobei drei Mechanismen für einen Ladungs- oder Energietransport vom Gast auf den Wirt beitragen können. (i) Auf dem Matrixmaterial gebildete Singulettexzitonen werden über Förster- oder Dexter-Energietransfer auf den Emitter übertragen, wo sie über Intersystem Crossing in Triplets umgewandelt werden

und strahlend zerfallen. (ii) Die Triplettexzitonen bilden sich bereits auf dem Wirt-Material und werden per Dexter-Energietransfer auf die Gast-Moleküle übertragen um dort unter Aussendung von Licht in den Grundzustand überzugehen. (iii) Die von Kathode und Anode injizierten Ladungsträger migrieren durch das Matrixmaterial und gelangen durch Hüpfprozesse auf den Emitter, um dort strahlend zu rekombinieren.⁹⁶ In der Literatur finden sich Studien mit unterschiedlichen Ergebnissen, wie der Transport hin zum Emitter erfolgt. Während einerseits über einen Energietransfer eines auf dem Matrixmaterial pCBP gebildeten Exzitons hin zum roten Emitter $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ berichtet wird⁹³, findet in anderen Konfigurationen ein direkter Ladungstransfer auf den Emitter statt.^{21, 97-99}

Unabhängig davon, wie Ladungen oder Energie auf den Emitter gebracht werden, muss das Matrixmaterial gewisse Voraussetzungen erfüllen.⁹⁶ Zunächst muss das Triplettlevel des Wirt-Materials energetisch höher liegen als das des Emitters, um einen Rücktransfer vom Farbstoff zur Matrix zu verhindern und die Exzitonen in der Emitterzone zu halten. In Abbildung 11 sind die beiden Situationen schematisch dargestellt: Im ersten Fall (a) gilt $E(T_1^{\text{Wirt}}) > E(T_1^{\text{Gast}})$ und daraus folgender exothermer Energietransfer von der Matrix zum Emitter. Im zweiten Fall (b) ist die umgekehrte Konfiguration dargestellt, die Triplettenergie des Matrixmaterials liegt tiefer als die des Emitters und was den Verlust der Anregung auf dem Emitter zur Folge hat. Wird der blaue Emitter FlrPic mit einer Triplettenergie von etwa 2.65 eV in eine carbazolbasierte Matrix mit tieferliegendem Triplett von etwa 2.55 eV eingebettet, zeigt sich in Photolumineszenzmessungen Phosphoreszenz von beiden Materialien, es findet also sowohl Vorwärts- als auch Rücktransfer zwischen Emitter und Matrix statt.¹⁰⁰ OLEDs, die auf der Kombination pCBP:FlrPic, basieren erreichen eine geringe externe Quantenausbeute von etwa 5%.^{101, 102}

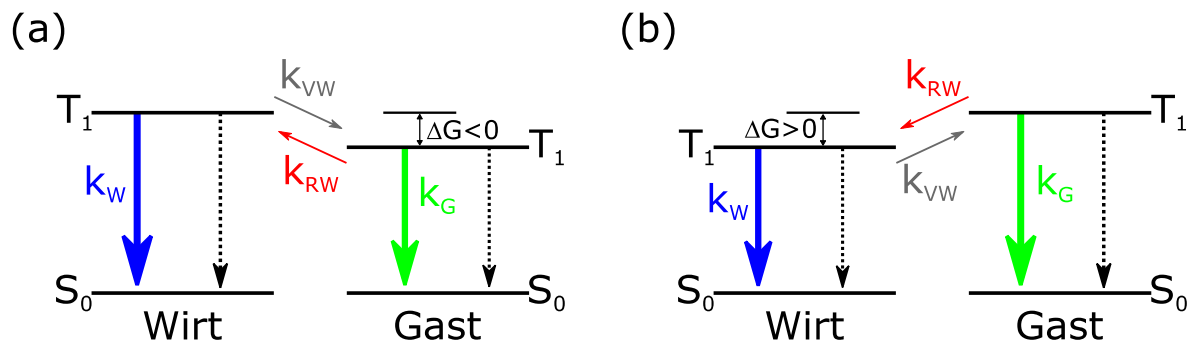


Abbildung 11: (a) Exothermer und (b) endothermer Energietransfer vom Matrixmaterial auf den Gast. Dicke Pfeile symbolisieren Phosphoreszenz, gestrichelte Pfeile strahlungslose Deaktivierung und dünne Pfeile Energietransfer.

Neben den Energien der angeregten Zustände müssen die Energien der HOMO- und LUMO-Levels der Matrix zu denen der benachbarten Schichten passen. Durch zu große energetische Unterschiede wird die Ladungsträgerinjektion auf die Matrix erschwert, was zu höheren Betriebsspannungen der OLED führt. Sind die Ladungsträger in der Matrix, sollte diese gute Transport-Eigenschaften und eine balancierte Elektron- und Lochmobilität aufweisen, um die Rekombinationszone der Exzitonen in der Emitterschicht nicht an den Rand zu verschieben, wo Wechselwirkungen mit benachbarten Schichten auftreten können. Zur Vermeidung negativer, effizienzreduzierender Wechselwirkungen der Matrixmoleküle untereinander, zum Beispiel

Exzimerbildung, und zur Bildung gleichmäßiger amorpher Filme, sind sperrige Seitengruppen im Matrixmolekül in der Regel von Vorteil.⁹⁶

Durch sein hohes Triplettniveau von 3.02 eV¹⁰³ stellt Carbazol die Grundlage für viele Matrixmaterialien in OLEDs mit phosphoreszierendem Emitter dar. Eine der am häufigsten untersuchten Verbindungen der Klasse der carbazolbasierten Matrixmaterialien ist pCBP. Aufgrund seiner Triplettenergie von 2.65 eV eignet es sich als Wirtmaterial für grüne und rote phosphoreszierende Emitter, wobei für den grünen iridiumbasierten Emitter CF₃BNO eine Stromeffizienz von 89.1 cd A⁻¹ und Externen Quanteneffizienz von 23% berichtet wird.¹⁰⁴ OLEDs mit Ir(Ppy)₃ als Emitter und pCBP als Matrix zeigen sogar externe Quanteneffizienzen von bis zu 29% bei 105 cd A⁻¹.¹⁰⁵

Obwohl pCBP für grüne und rote phosphoreszierende Emitter ein ausreichend hohes Triplettniveau besitzt, besteht Bedarf nach Matrixmaterialien mit höheren T₁ Energien für (tief-) blaue Emitter. Durch die Anlagerung zweier sperriger Methylseitengruppen wird aus pCBP das Molekül pCDBP, das mit einer Triplettenergie von 3.0 eV auch für blaue Emitter geeignet ist. Beim Übergang von pCBP zu pCDBP als Host für FlrPic verdoppelt sich die externe Quantenausbeute in einer OLED von 5.1% auf 10.4%.¹⁰¹

Während pCBP generell als guter Lochleiter gilt^{92, 106}, dem in der Literatur sogar bipolare Transporteigenschaften zugeschrieben werden¹⁰⁷, ist es für einen ausgeglichenen Ladungsträgertransport sinnvoll, Matrixmaterialien zu verwenden, die sowohl gute Elektronen- als auch Lochleitereigenschaften besitzen.¹⁰⁸ Diese erhält man durch die Verknüpfung von elektronenreichen, oftmals carbazolbasierten Komponenten als Donor und elektronenarmen Akzeptoren wie Triazine⁷⁵ oder Oxadiazolen¹⁰⁹. Die Kombination aus den beiden Carbazol-Triazin-basierten, bipolaren Matrixmaterialien BPTRZ und MBPTRZ in Kombination mit dem blauen Emitter FlrPic zeigen 6.2% und 7.0% Effizienz.¹¹⁰

2.2.7 Singlet Fission

Während Triplett-Triplett-Annihilation in phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden ein effizienzreduzierendes Phänomen darstellt, da aus zwei Triplettexzitonen effektiv nur ein fluoreszierendes Singulettexziton entsteht, kann der umgekehrte Prozess, das sogenannte *Singlet Fission* zur Effizienzsteigerung in organischen Solarzellen genutzt werden.^{111, 112} Die Grundlage dieses Prozesses ist ein Molekül oder Chromophor im angeregten S₁ Zustand, das mit einem benachbarten Molekül im Grundzustand wechselwirkt und ein Singulettexziton in zwei Triplettexzitonen aufspaltet. Über einen kurzzeitig gebundenen, exzimerartigen Zwischenzustand spaltet der Singulett in zwei Triplettexzitonen auf, die daraufhin jeweils auf einem der beiden beteiligten Moleküle lokalisieren.^{112, 113} Da in einer Solarzelle auf Singlet Fission Basis aus einer Anregung zwei Elektronen extrahiert werden, liegt deren Quanteneffizienz theoretisch über 100%. So zeigten Solarzellen mit Pentacen als Donor und C₆₀ als Akzeptor Quanteneffizienzen von 145%.¹¹¹

Im Gegensatz zur Phosphoreszenz handelt es sich beim Singlet Fission um einen Spin-erlaubten Prozess, da keine Änderung des Netto-Gesamtspins vorliegt. Der Gesamtspin des

angeregten Singulettts beträgt 0. Zwei Triplettextitonen können insgesamt in neun verschiedenen Spin-Konfigurationen vorliegen, wobei auch Konfigurationen mit Gesamtspin 0 existieren, wodurch keine Nettoänderung des Spins erfolgen muss.¹¹⁴ Eine wesentliche Bedingung für Singlet Fission betrifft die Energie des Singulettts und die korrespondierende Triplettenenergie. Für die Aufspaltung eines Singuletttextitons in zwei Triplettextitonen muss der S_1 Zustand aufgrund der Energieerhaltung energetisch mindestens doppelt so hoch liegen wie der T_1 Zustand:

$$E_{S_1} \geq 2 \times E_{T_1} \quad (9)$$

Das in Bezug auf Singlet Fission häufig untersuchte Pentacen¹¹⁵⁻¹¹⁹ erfüllt diese Bedingung, da die energetische Differenz zwischen S_1 (1.83 eV) und T_1 (0.86 eV) mehr als dem doppelten der Tripletten Energie entspricht ($\Delta E_{S_1-T_1}=110$ meV). Da die Zeitskala, auf der der gesamte Prozess stattfindet, im 80 fs Bereich liegt, sind aufwendige, ultra-schnelle Messmethoden nötig, um tiefere Einblicke in die zugrundeliegenden Phänomene zu bekommen.¹¹⁸

2.2.8 Das Gekoppelte-Oszillatoren-Modell

Die in dieser Arbeit auf ihr Potential für Singlet Fission Anwendungen untersuchten Materialien basieren auf einer Reihe verbrückter Pyridin und Thiophen Ringe unterschiedlicher Länge und variierendem Verhältnis von Schwefel und Stickstoff. Die synthetisierten Moleküle besitzen 3, 5 und 7 Fünfringe. Somit kann aus den Messdaten die Information über die energetische Differenz zwischen Singulett- und Triplettenzustand gewonnen werden. Um Aufschluss über die Entwicklung der Singulett- und Triplettenenergien mit zunehmender Moleküllänge zu erhalten, wird das von Kuhn erweiterte Gekoppelte-Oszillatoren-Modell von Lewis und Calvin verwendet.^{26, 120, 121} Dabei werden die Wiederholeinheiten in einem Polymer als N gekoppelte Oszillatoren angesehen, die jeweils über eine Feder (die C-C Kohlenstoffbindung) verbunden sind. Man erhält für die Anregungsenergie eines Oligo- oder Polymers mit N Wiederholeinheiten:

$$\Delta E_N = E_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \quad (10)$$

E_0 stellt hierbei die Energie für eine einzelne Einheit dar. β ist negativ und ist ein Maß für die Kopplungsstärke der einzelnen Oszillatoren. Im Grenzfall einer unendlich langen Kette ergibt sich $E_\infty = E_0 + 2\beta$.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Absorptionsspektroskopie

Für die Absorptionsspektren dieser Arbeit wurde ein kommerzielles Absorptionsspektrometer *Cary5000* der Firma *Varian* verwendet, die Messmethode beruht dabei auf dem Zweistrahilverfahren. Das Anregungslicht der internen Lichtquelle wird über einen Strahlteiler in zwei gleichmäßige Strahlen aufgeteilt, wobei einer der beiden Strahlen als Referenz genommen, und der andere auf die Probe gelenkt wird. Je nachdem, ob die Messung an Filmen oder an Lösung durchgeführt wird, wird entweder ein leeres Quarz-Substrat oder eine Küvette mit dem reinen Lösungsmittel der Probe in den Referenzstrahlengang eingebracht. Hierdurch wird sichergestellt, dass die Absorption des Trägermediums keinen Einfluss auf das Messergebnis hat. Für die genaue Bestimmung absoluter Absorptionswerte muss vor jeder Messung noch eine Leermessung ohne Probe aufgenommen werden (*Baseline Correction*), um mögliche Effekte, die durch Filter- oder Lampenwechsel während der Messung auftreten können, auszuschließen.

Der Detektor hinter Probe und Referenz vergleicht den Anteil an transmittiertem Licht zwischen beiden. Für die Intensität gilt:

$$I(\lambda) = I_0 \times 10^{-OD(\lambda)} \quad (11)$$

dabei bezeichnet I_0 die Intensität des einfallenden Lichts (Referenzstrahl), $I(\lambda)$ die bei der Wellenlänge λ ankommende Lichtintensität des Probe-Strahls und $OD(\lambda)$ die optische Dichte der Probe bei λ . Die optische Dichte berechnet sich also zu:

$$OD(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I(\lambda)} \right) \quad (12)$$

Die oben gemachten Ausführungen zur optischen Dichte gelten allgemein, unabhängig ob die Messung an Film oder Lösung durchgeführt wird. Sie ist ein Maß für die Abschwächung der ursprünglichen Intensität, die ein Lichtstrahl einer bestimmten Wellenlänge bei Durchgang einer Probe erfährt.

Für die Messungen in Lösung gilt das *Lambert-Beer-Gesetz*, das einen stoffspezifischen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Absorptionsverhalten herstellt:

$$I(\lambda) = I_0 \times e^{-\epsilon(\lambda)cd} \quad (13)$$

wobei c die Konzentration der Lösung und d die Länge des Lichtwegs durch die Probe ist. Demnach ist die Einheit von ϵ $l \times mol^{-1} \times cm^{-1}$. Für den Zusammenhang zwischen optischer Dichte und molarem Extinktionskoeffizienten ϵ gilt:

$$\epsilon(\lambda) = \frac{\ln(10) \times OD(\lambda)}{d \times c} \quad (14)$$

Analog lässt sich ein stoffspezifischer Parameter α für die Absorption von Filmen herleiten:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln(10) \times OD(\lambda)}{d} \quad (15)$$

d steht dabei für die Filmdicke, die Einheit von α ist nm^{-1} .

3.2 Steady State Photolumineszenzspektroskopie

Für Steady State Photolumineszenzmessungen wurde einerseits ein kommerzielles *Jasco FP8600* Spektrofluorometer und andererseits eine *Andor iDus420* CCD Kamera verwendet. Im FP8600 befinden sich zwei unterschiedliche Lampen, eine Xenon- und eine Wolframlampe. Die Emissionsspektren beider Lampen decken einen weiten Spektralbereich von etwa 300 bis 900 nm ab, der zur Anregung zur Verfügung steht. In einer 45° -Geometrie wird die Probe angeregt und ihre Emission über einen Monochromator auf einen Detektor gelenkt. Neben Messungen bei Raumtemperatur kann in das Spektrometer ein Kryostat eingebaut werden, in dem die Probe mit flüssigem Stickstoff umgeben ist. Somit sind auch Photolumineszenzmessungen bei 77 K möglich.

Um die Emissionseigenschaften einer Probe über einen größeren Temperaturbereich untersuchen zu können, wurde ein Großteil der Messungen mittels einer CCD Kamera durchgeführt. Für eine ausführliche Erklärung der Funktionsweise eines CCD Chips sei auf die gängige Literatur verwiesen.¹²²⁻¹²⁴ Die Probe wird in einen Kryostat eingebaut, welcher daraufhin evakuiert wird. Nach einer adäquaten Evakuationszeit wird der Kryostat mit Helium gefüllt, so dass die Probe in direktem Kontakt mit dem Austauschgas steht, um einen effektiven Wärmeaustausch zu gewährleisten. Zwischen innerer Kammer und äußerer Hülle besteht weiterhin ein Vakuum, um ein Einfrieren des Kryostat zu verhindern. Die Durchflussrate des flüssigen Heliums und somit die Temperatur der Probe wird mittels eines *ITC503* Temperaturcontrollers der Firma Oxford Instruments elektronisch geregelt. Die Anregung der Probe erfolgt über einen Diodenlaser, wobei drei verschiedene Anregungswellenlängen zur Verfügung stehen, 375, 405 und 485 nm. Das emittierte Licht der Probe wird entweder direkt auf den Eingangsspalt eines Spektrographen fokussiert oder mittels einer Faseroptik dorthin gelenkt. Nach dem Spektrographen folgt gleich die CCD Kamera, die mittels eines Computers ausgelesen werden kann.

3.3 Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die zu vermessenden Zeitbereiche mitsamt der dazu verwendeten Messmethode:

Zeitbereich	Messmethode
ps – ns	Streak Kamera mit 150fs gepulstem, durchstimmbarem Ti:Saphir Laser
ps - μ s	Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC)
μ s – s	iCCD Kamera

Tabelle 1: Übersicht über die von den verschiedenen Messmethoden abgedeckten Zeitbereiche.

3.3.1 Streak Kamera

Eine elegante Methode zur gleichzeitigen Gewinnung von spektralen und zeitabhängigen Informationen über die Photolumineszenzemission im Piko- bis Nanosekundenbereich einer Probe, stellt die Streak Kamera dar (Abbildung 12). Es handelt sich um eine *SC-10* der Firma *Optronis*. Die Probe wird mittels eines durchstimmbaren gepulsten Lasers angeregt – die Pulslänge liegt bei etwa 150 fs. Die von der Probe ausgesandte Emission wird durch einen Spektrographen gelenkt und spektral aufgespalten. Nachfolgend treffen die Photonen auf eine Photokathode in der durch den photoelektrischen Effekt Photoelektronen freigesetzt werden, die anschließend, beschleunigt durch ein elektrisches Feld, durch einen Plattenkondensator gelenkt werden. Eine an diesem Plattenkondensator anliegende Sägezahnspannung sorgt für eine zeitlich mit dem Anregungspuls korrelierte, vertikale Ablenkung der Photoelektronen. Elektronen, die zum Zeitpunkt $t = 0$ in das elektrische Feld des Plattenkondensators eintreten, passieren diesen demnach ohne Ablenkung, wohingegen die Ablenkung für später ankommende Elektronen umso größer wird, je mehr Zeit nach dem Anregungspuls bereits vergangen ist. Am Ende der Anordnung befindet sich eine CCD Kamera auf deren Chip sich in horizontaler Ausrichtung die spektralen und in vertikaler Ausrichtung die zeitlichen Informationen der Photolumineszenz der Probe befinden.

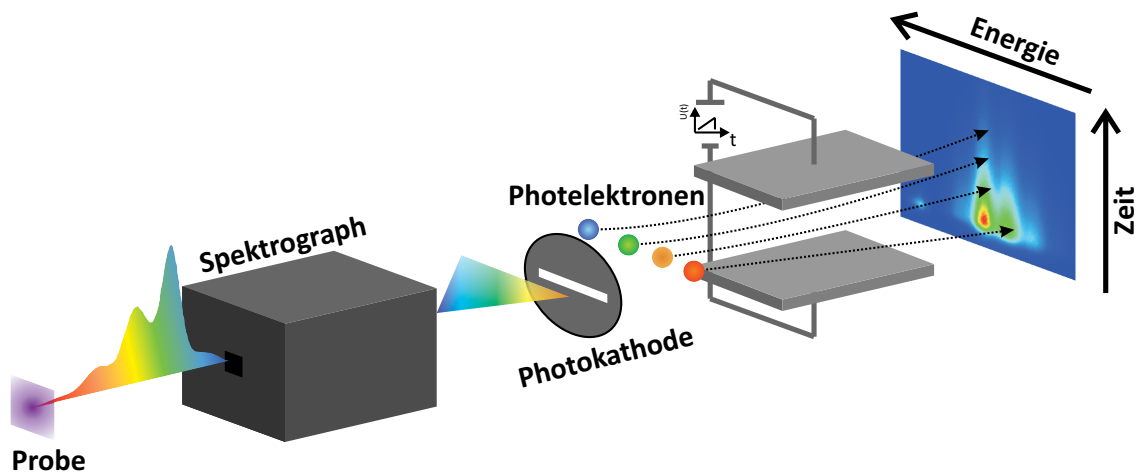


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Streak Kamera Messung

3.3.2 Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC)

Das TCSPC Messverfahren beruht auf der Zählung einzelner Photonen. Der für diese Arbeit verwendete Aufbau (*Picoquant PicoHarp 300*) deckt einen Zeitbereich von einigen zehn Pikosekunden bis in den Mikrosekunden Bereich ab, wobei als Anregungslichtquelle Laserdioden verschiedener Wellenlängen mit Pulslänge von einigen hundert Pikosekunden dienen.

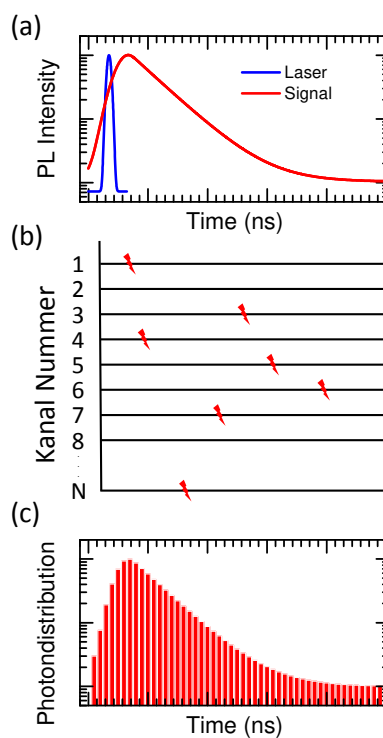


Abbildung 13: TCSPC Messprinzip. (a) Zeitliche Abfolge von Laser und Messsignal (die y-Achse ist logarithmisch) (b) Der Detektor misst die Zeit bis zum Eintreffen des ersten Photons und erstellt eine Statistik darüber (c). Abbildung nach Lakowicz.¹²⁴

Das Anregungslicht wird auf die Probe gelenkt, wobei darauf zu achten ist, die Anregungsintensität möglichst gering zu halten, um auch die Anzahl der von der Probe emittierten Photonen so klein wie möglich zu halten. Im idealisierten Falle sendet die Probe nur ein Photon pro Anregungspuls aus.

Über einen Monochromator gelangt die Emission der Probe auf den Detektor. Die Detektionseinheit ist in eine feste Anzahl zeitlich äquidistanter Kanäle aufgeteilt, deren Länge von der eingestellten Repetitionsrate der Laserdiode abhängt – hierdurch wird auch die Auflösung der Messung bestimmt. Im Falle des hier verwendeten Geräts beträgt die untere Grenze 4 ps pro Kanal, die obere Grenze liegt bei etwa 500 ps. Somit lassen sich Zeitbereiche von etwa 260 ns bis ungefähr 33 μ s abdecken.

In Abbildung 13 ist das Messprinzip schematisch dargestellt. Eine Kopplung von Lasersteuergerät und Detektionseinheit sorgt für exakte zeitliche Kohärenz zwischen Anregung und Detektion. Nach einem Laserpuls wird die Detektion gestartet. Der Laserpuls regt die Probe an, wodurch diese Photonen emittiert. Das erste ankommende Photon der Probe wird vom Detektor registriert und die Information über die vergangene Zeit bis zu diesem Ereignis abgespeichert. Über eine häufige (etwa 65.000 mal) Wiederholung dieses Prozesses kann eine aussagekräftige Statistik erhoben werden. Anhand der Anzahl der pro Zeiteinheit angekommenen Photonen lässt sich die Lebensdauer des angeregten Zustands der Probe bestimmen. Dieser Prozess wird so oft wiederholt, bis eine aussagekräftige Statistik vorliegt.

3.3.3 iCCD Kamera

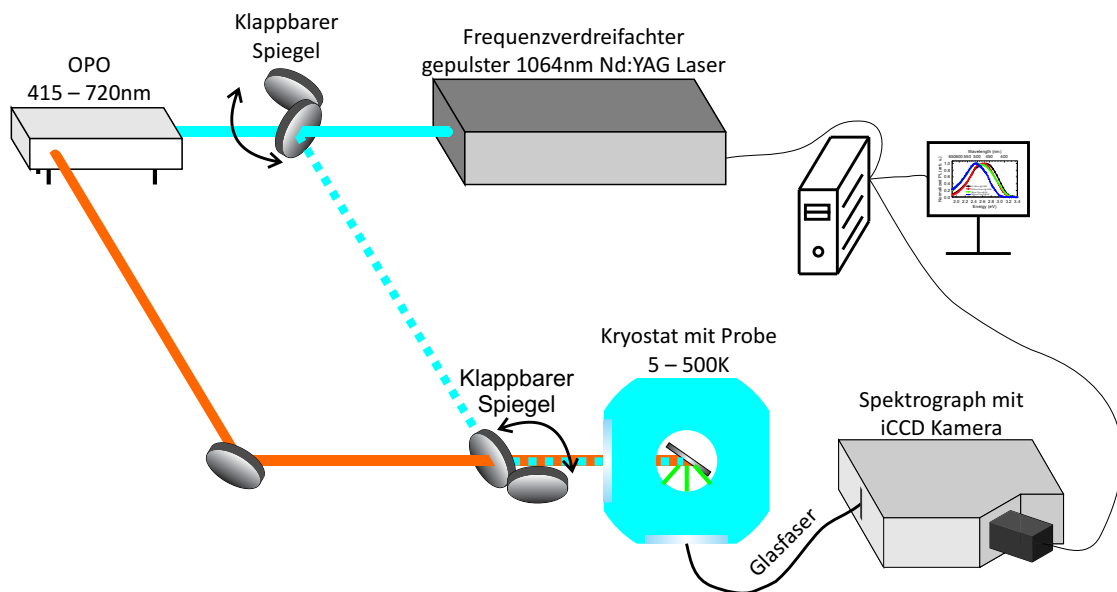
Das iCCD Setup wurde für die Messungen von Triplettzuständen und Lebensdauern im Zeitbereich von Mikrosekunden bis hin zu Sekunden verwendet. Die Bezeichnung iCCD steht für „*Intensified Charged Coupled Device*“ und legt bereits eine große Ähnlichkeit zur Arbeitsweise einer oben beschriebenen CCD Kamera nahe. Ein wesentlicher Unterschied besteht in der Verwendung eines so genannten *Digital Delay Generators* (DDG), der es der iCCD Kamera erlaubt, eine bestimmte Verzögerungszeit zwischen dem Anregungspuls des Lasers und dem Beginn der Integration der Photolumineszenz einzustellen. Die hier untersuchten organischen Halbleitermaterialien zeigen neben der prompten Fluoreszenz entweder noch einen langlebigen emissiven Triplettzustand (Phosphoreszenz) oder die aus diesem Triplettzustand resultierende verzögerte Fluoreszenz (*Delayed Fluorescence*).

Für die Detektion beider letztgenannter Arten von Photolumineszenz ist es nötig, eine adäquate Zeit zu warten bis die prompte Fluoreszenz nach einer gepulsten Anregung vollständig abgeklungen ist. Je nach Material liegt diese Wartezeit im Bereich von Piko- bis Nanosekunden.²⁶ Die Fluoreszenz zeigt eine wesentlich höhere radiative Rate als die Phosphoreszenz.²⁷ Diese höhere Rate sorgt bei zeitgleicher Anregung und Detektion dafür, dass ein Phosphoreszenzsignal unter der starken Fluoreszenz nicht detektierbar ist, obwohl Singulett- und Triplettmission in organischen Materialien spektral und damit energetisch auseinander liegen (0.5 – 1 eV). Durch eine adäquate Wartezeit, nach der die prompte Fluoreszenz abgeklungen ist, bleibt nur noch die Phosphoreszenz (und gegebenenfalls die verzögerte Fluoreszenz), die so detektiert werden kann.

Abbildung 14 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktionsweise des iCCD Setups. Als Trigger dient ein 1064 nm Nd:YAG Laser mit 20 Hz Grundfrequenz (durch einen Puls-Teiler beliebig ganzzahlig teilbar), dessen dritte Harmonische, also 355 nm als Anregungswellenlänge genutzt wird. Je nach Absorptionsverhalten des untersuchten Materials kann der 355 nm Lichtstrahl direkt auf die Probe gelenkt werden und sie direkt anregen oder mittels eines *Optical Parametric Oscillators* (OPO) jede Anregungswellenlänge zwischen 415 und 720 nm generiert werden.

Die Wartezeit zwischen Laserpuls und dem Beginn der Integration ist genau wie die Integrationszeit per Software einstellbar.

(a)



(b)

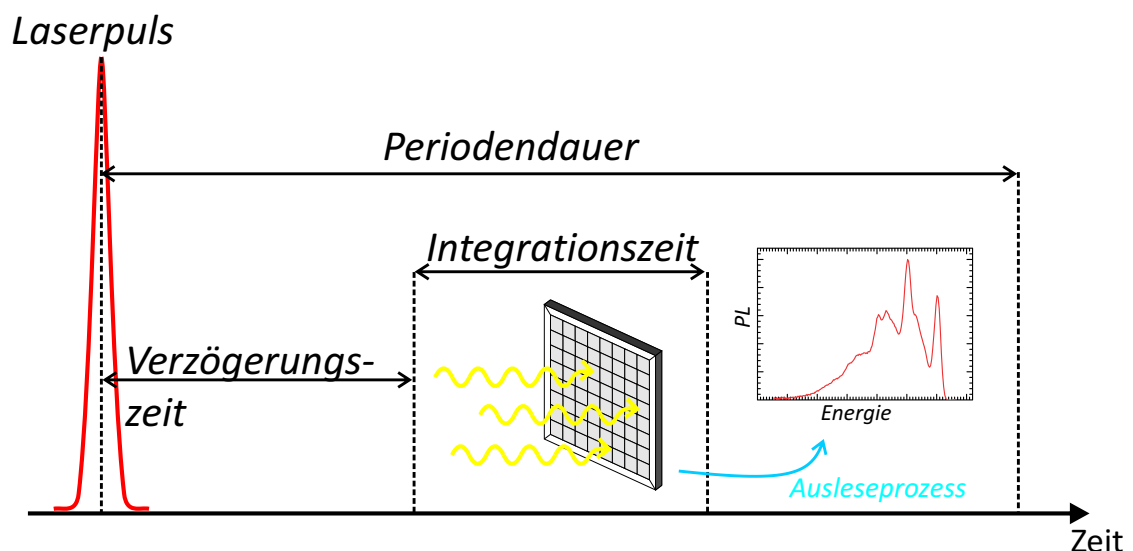


Abbildung 14: iCCD Messplatz (a) Schematische Darstellung des Messaufbaus (b) Messprinzip und Benennung der einzelnen Zeiten und Prozesse während eines Messvorgangs.

3.4 Photolumineszenzquanteneffizienz

Die Messung der Photolumineszenzquanteneffizienz in Lösung oder dünnen Filmen gibt erste wichtige Informationen über Tauglichkeit einer Verbindung als Emitter in einer Leuchtdiode. Sie ist definiert als das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen:

$$\eta = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$

Die Emission einer Probe zeigt durch die zufällige Ausrichtung der Moleküle keine Vorzugsrichtung und wird in alle Raumrichtungen gleichmäßig ausgestrahlt. Um das abgestrahlte Licht winkelunabhängig aufnehmen zu können wird eine Ulbrichtkugel (Abbildung 15) verwendet.¹²⁵⁻¹²⁷ Dabei handelt es sich um eine Hohlkugel, deren Innenwand mit einem diffus reflektierenden Material überzogen ist. Die Probe wird in der Mitte der Kugel platziert und mit einem Dauerstrichlaser oder einer geeigneten Lichtquelle angeregt. Das emittierte Licht wird über eine kleine Öffnung in der Kugel ausgekoppelt und über einen Spektrographen auf einen Detektor gelenkt.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute werden drei Messungen durchgeführt, die jeweils in Abbildung 15 schematisch dargestellt sind. (a) Eine Messung ohne Probe, um die vom Laser emittierte Anzahl an Photonen zu bestimmen, (b) die Probe befindet sich in der Ulbrichtkugel, der Laser wird jedoch neben die Probe gelenkt und (c) eine Messung bei der der Laser direkt auf die Probe gelenkt wird. Die zweite Messung dient zur Bestimmung des Anteils der Emission der Probe, die durch Streulicht verursacht wird, wohingegen die dritte Messung Aufschluss über die direkte Photolumineszenz der untersuchten Probe gibt. Die Quanteneffizienz berechnet sich als:¹²⁶

$$\eta = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a A} \quad (16)$$

$$\text{mit } A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right) \quad (17)$$

wobei L_a , L_b und L_c hierbei für die Flächen unter den Laserspektren aus Messung (a), (b) und (c) stehen. P_b und P_c sind die integrierten Emissionsspektren der Probe aus Experiment (b) und (c).

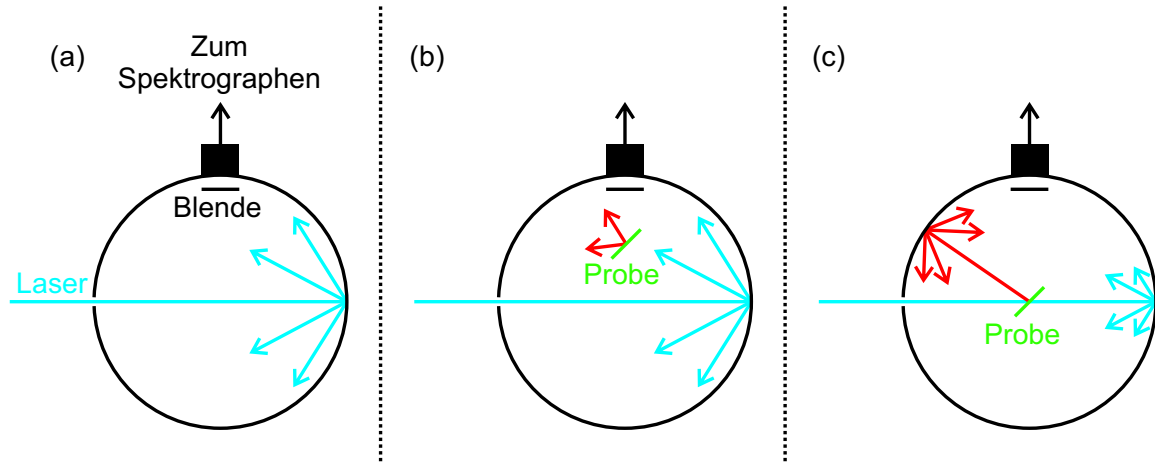


Abbildung 15: Schematische Darstellung der drei Messungen zur Bestimmung der Quanteneffizienz in Lösung oder dünnem Film. (a) Ohne Probe (b) Anregung der Probe durch diffus gestreutes Anregungslicht und (c) direkte Anregung der Probe. Abbildung nach deMello.¹²⁶

Weiterhin lassen sich aus Kenntnis der Photolumineszenzlebensdauer und der Quanteneffizienz die strahlende (k_r) und nichtstrahlende (k_{nr}) Zerfallsrate bestimmen.²⁷ Die Photolumineszenzlebensdauer τ ist der Kehrwert der Summe aus strahlender und nichtstrahlender Zerfallsrate:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (18)$$

Für die Photolumineszenzquanteneffizienz Φ gilt:

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (19)$$

Somit ergibt sich für k_r und k_{nr} :

$$k_r = \frac{\phi}{\tau} \quad (20)$$

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau} (1 - \phi) \quad (21)$$

4 Computerbasierte Methoden

Für ein tiefergehendes Verständnis oder auch für die Erklärung experimentell gefundener Ergebnisse finden sich in dieser Arbeit auch Daten aus computergestützten Simulationen und Berechnungen. Neben der *Franck-Condon-Analyse*, die eine qualitative und auch quantitative Analyse gemessener Absorptions- und Emissionsspektren erlaubt, wurden weiterhin *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) Berechnungen durchgeführt, welche hauptsächlich zur Geometrieoptimierung von Molekülen im Grundzustand dienen. Mit Hilfe von zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie lassen sich auch Übergänge und Ladungsverteilungen berechnen. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die verwendeten Methoden gegeben werden.

4.1 Franck-Condon-Analyse

Ein Hilfsmittel zum besseren Verständnis experimentell ermittelter Absorptions- und Emissionsspektren stellt die *Franck-Condon-Analyse* dar. Das zugrunde liegende Konzept baut dabei auf der *Born-Oppenheimer-Näherung*²⁹ auf, die besagt, dass elektronische Übergänge wesentlich schneller vonstattengehen als Änderungen der Kernkonfigurationen. Elektronische Übergänge finden auf einer Zeitskala von 10^{-15} s statt, wohingegen Kernbewegungen auf einer Zeitskala von 10^{-13} s vonstattengehen.^{27, 37} Ursache hierfür ist die wesentlich geringere Masse der Elektronen im Vergleich zu den Kernen und der damit verbundenen geringeren Trägheit. Verändert sich die Kernkonfiguration eines Moleküls, so folgen die umgebenden Elektronen dieser Änderung quasi instantan. Auch eine äußere Anregung wie Licht hat eine sofortige Umverteilung der Elektronenkonfiguration zur Folge.²⁹

Abbildung 16 zeigt die schematischen Potentialkurven eines Moleküls im Grund- (S_0) und im angeregten (S_1) Zustand mit vibronischen Niveaus in Abhängigkeit der intramolekularen Konfigurationskoordinate Q mit dargestellten Übergängen für Absorption (Abbildung 16a) und Emission (Abbildung 16b). ΔQ ist dabei die Differenz der Minima der Potentialkurven für S_0 und S_1 . Nach dem *Franck-Condon-Prinzip* erfolgt die Absorption vertikal, ausgehend vom niederenergetischsten Schwingungsniveau des Grundzustands. Wohingegen die Emission immer vom energetisch niedrigsten Schwingungsniveau des angeregten Zustands aus erfolgt (*Kashas Regel*^{26, 27, 37}).

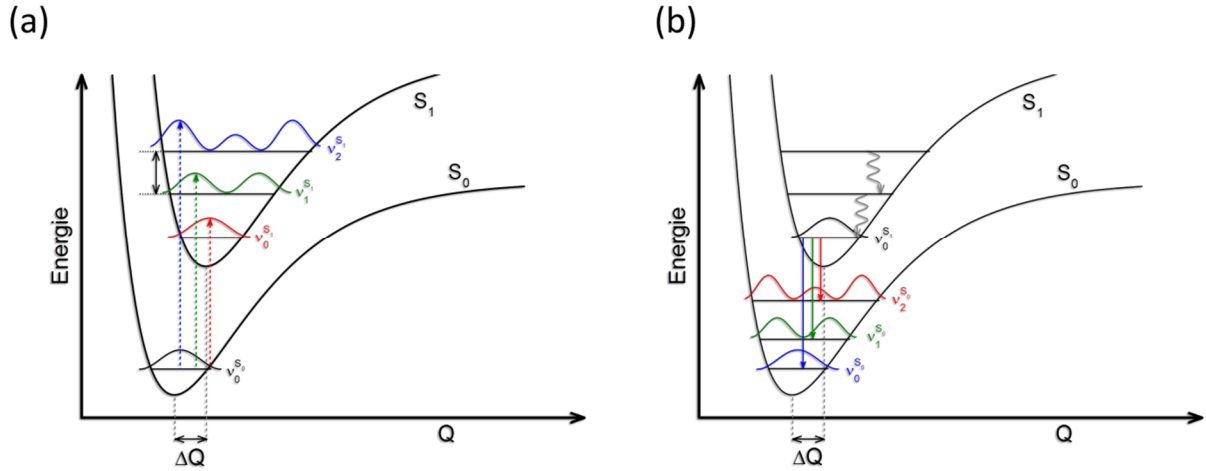


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Potentialkurven des S_0 Grundzustands und des ersten angeregten Singulettzustands S_1 . Weiterhin eingezeichnet sind die Übergänge im Falle von (a) Absorption und (b) Emission

Die Ratenkonstante für den Übergang eines Moleküls zwischen zwei Zuständen Ψ_1 und Ψ_2 ist proportional zum Betragsquadrat des Überlappintegrals der beteiligten vibronischen Zustände χ_i und χ_f , also $|\langle \chi_f | \chi_i \rangle|^2$, dem sogenannten *Franck-Condon-Faktor*. Setzt man $|\chi_i\rangle$ gleich $|v_0^{S_0}\rangle$ und χ_f gleich $|v_m^{S_1}\rangle$, so ist der Franck-Condon-Faktor $|\langle v_0^{S_0} | v_m^{S_1} \rangle|^2$ ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem tiefsten vibronischen Niveau im Grundzustand und dem m -ten Schwingungsniveau im ersten angeregten Zustand, kurz $I_{0 \rightarrow m}$.

Im in Abbildung 16a gezeigten Fall ist der Wellenfunktionsüberlapp zwischen dem Grundzustandsschwingungsniveau $v_0^{S_0}$ und dem tiefsten Schwingungsniveau des angeregten Zustands $v_0^{S_1}$ gering (die Absorption erfolgt zwar zum Maximum von $v_0^{S_1}$, jedoch ist $v_0^{S_0}$ an dieser Stelle nahe 0, wonach das Überlappintegral 0 wird). Der Übergang $v_0^{S_0} \rightarrow v_1^{S_1}$ zeigt mittlere Absorptionsstärke, wohingegen die Maxima der Beträge der Wellenfunktionen von $v_0^{S_0}$ und $v_1^{S_1}$ übereinander liegen und hier die höchste Absorptionsrate zu erwarten ist.

Im Absorptions- (oder auch Emissions-) Spektrum folgen die Intensitäten der vibronischen Banden eines elektronischen Übergangs den Franck-Condon-Faktoren der beteiligten Schwingungsniveaus.³⁷ Es gilt²⁶:

$$I_{0 \rightarrow m} = |\langle v_0^{S_0} | v_m^{S_1} \rangle|^2 = \frac{S^m}{m!} e^{-S} \quad (22)$$

S ist hierbei der *Huang-Rhys-Parameter*, für den gilt²⁶:

$$S = \frac{1}{2} k \frac{\Delta Q^2}{\hbar \omega} = \frac{M \omega}{2 \hbar} \Delta Q^2 \quad (23)$$

Dieser Ausdruck gilt für die harmonische Näherung, in der die Schwingung eines Teilchens als einfacher harmonischer Oszillator mit reduzierter Masse $k = M \omega^2$ und Kreisfrequenz ω genähert wird. Die Differenz ΔQ , die den Abstand der Minima der Potentialkurven in den

Zuständen S_0 und S_1 angibt, hat somit großen Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeiten $I_{0 \rightarrow m}$.

Die Berechnung des Huang-Rhys-Faktors erfolgt über den Vergleich der Intensitäten des zweiten ($0 \rightarrow 1$) und des ersten ($0 \rightarrow 0$) vibronischen Peaks:

$$\frac{I_{0 \rightarrow 1}}{I_{0 \rightarrow 0}} = \frac{S^1 e^{-S}}{1!} / \frac{S^0 e^{-S}}{0!} = S \quad (24)$$

Die Intensitätsverteilung der vibronischen Peaks ist also eng mit der Verschiebung der Potentialkurven in Grund- und angeregtem Zustand verbunden. Abbildung 17 zeigt drei Szenarien mit unterschiedlichen Huang-Rhys-Faktoren und Verschiebungen entlang der Konfigurationskoordinate.

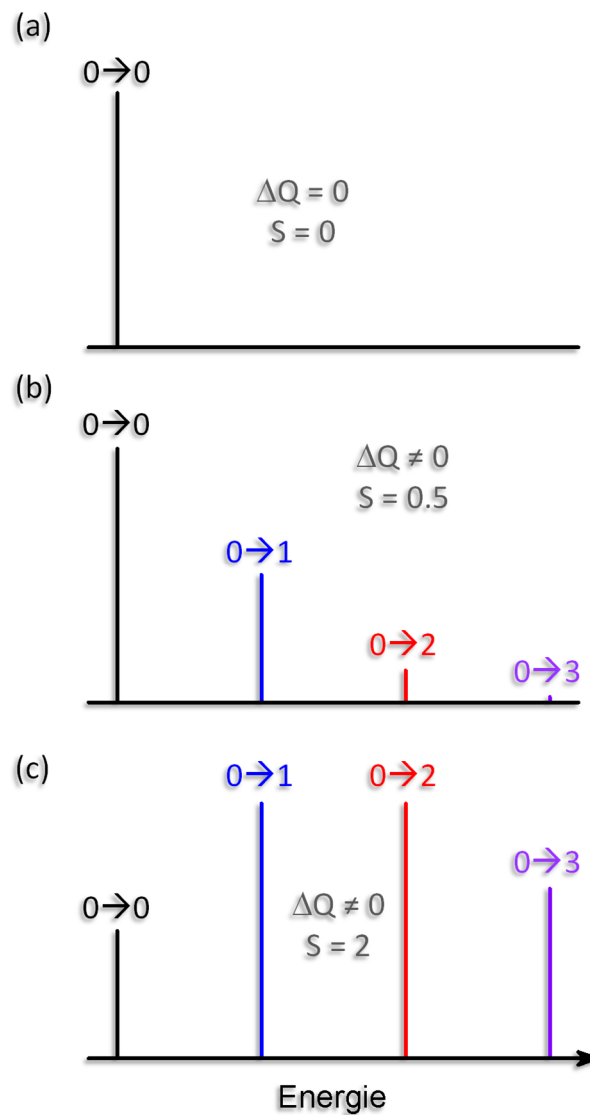


Abbildung 17: Intensitätsverteilung der vibronischen Übergänge bei unterschiedlichen Huang-Rhys-Faktoren und Verschiebungen entlang der Koordinationskoordinate Q . Abbildung nach Pope und Swenberg.²⁷

Bei kompletter Übereinstimmung der Potentialkurven von S_0 und S_1 wird $\Delta Q = 0$ und die Kopplung des elektronischen Überangs an molekulare Schwingungen verschwindet. Es gibt also lediglich eine Absorptionsbande (Abbildung 17a), die dem 0-0 Übergang zugeordnet wird. Für endliche Verschiebungen entlang der Konfigurationskoordinate tauchen noch weitere Absorptionspeaks im Spektrum auf. Für $S < 1$ ist der 0-0 Übergang dabei der dominanteste (Abbildung 17b), wobei die Intensitäten der folgenden ($0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3, \dots$) Übergänge mit steigender Verschiebung, also wachsendem Huang-Rhys-Parameter zunehmen. Für $S > 1$ verschiebt sich das Intensitätsmaximum gemäß der Poisson-Verteilung immer weiter in Richtung höherer Energien. Der Huang-Rhys-Faktor ist also auch ein Maß für die Anzahl vibronischer Übergänge, die an einen elektronischen $S_0 - S_1$ Übergang ankoppeln. Die Relaxationsenergie, die für die geometrische Änderung in die neue Gleichgewichtsposition benötigt wird, berechnet sich als:

$$E_{rel} = S\hbar\omega \quad (25)$$

Alle bisherigen Ausführungen beziehen sich auf eine effektive Mode, die beim $S_0 - S_1$ beteiligt ist. Dies kann in der Realität der Fall sein, als Beispiel sei hier eine 180 meV C-C Streckschwingung genannt, die die vorherrschende Mode in P3HT darstellt.¹²⁸ Generell sind jedoch mehrere Moden i an einem vibronischen Übergang beteiligt, die jede für sich einen eigenen Huang-Rhys-Faktor S_i besitzt. S berechnet sich dann als Summe über alle diese Huang-Rhys-Faktoren:

$$S = \sum_i S_i = \sum_i \frac{M_i \omega_i}{2\hbar} (\Delta Q_i)^2 \quad (26)$$

Gleichermaßen berechnet sich die gesamte Relaxationsenergie als:

$$E_{rel} = \sum_i S_i \hbar \omega_i \quad (27)$$

wobei S_i für den Huang-Rhys-Faktor und $\hbar \omega_i$ für die Schwingungsenergie der i -ten Mode im vibronischen Übergang steht.

Die in dieser Arbeit verwendeten Franck-Condon-Analysen wurden ausschließlich an Emissionsspektren durchgeführt, die sich mit Hilfe folgender Gleichung modellieren lassen¹²⁹:

$$I_{PL}(\hbar\omega) = [n(\hbar\omega) \times \hbar\omega]^3 \times \sum_{m_i} \prod_i \frac{(S_i)^{m_i}}{m_i!} e^{-S_i} \times \Gamma \times \delta(\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - \sum_i m_i \hbar\omega_i)) \quad (28)$$

wobei $I_{PL}(\hbar\omega)$ die Photolumineszenzintensität bei der Energie $\hbar\omega$ darstellt, $n(\hbar\omega)$ der Brechungsindex an der jeweiligen energetischen Position ist und S_i für den Huang-Rhys-Faktor der i -ten Mode im vibronischen Übergang steht. m_i bezeichnet den vibronischen Oberton der i -ten Mode. $\hbar\omega_0$ ist die Energie des 0-0 Übergangs und Γ die Form der Fit-Kurve bestimmt, δ symbolisiert ein Kronecker-Delta. In den für diese Arbeit durchgeführten Fits handelt es sich bei Γ ausnahmslos um Gaußglocken der Form

$$\Gamma \sim e^{\frac{-(\hbar\omega_0 - \hbar\omega)^2}{2\sigma^2}} \quad (29)$$

wobei σ für die Varianz der Gaußfunktion steht und damit für die energetische Unordnung des Systems.

Die in dieser Arbeit dargestellten Franck-Condon-Analysen wurden mit Hilfe eines bereits existierenden, selbstgeschriebenen Matlab Programms durchgeführt.

4.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Für die Analyse von experimentellen Daten ist es oft hilfreich zu wissen, wie sich ein einzelnes Molekül in der Gasphase verhalten würde. Dabei sind die gesuchten Eigenschaften beispielsweise die geometrische Struktur des Moleküls, die Ladungsverteilung oder auch das Dipolmoment. Da ein solches Experiment praktisch nicht oder nur mit unverhältnismäßigem Aufwand durchzuführen ist, bieten Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen eine hilfreiche Alternative.¹³⁰⁻¹³²

Grundsätzlich handelt es sich bei kleinen Molekülen oder auch Polymeren um quantenmechanische viel-Teilchen-Systeme. Um deren Zustände und dazugehörigen Energien zu berechnen muss die (zeitunabhängige, nichtrelativistische) Schrödingergleichung (in Born-Oppenheimer-Näherung, es werden lediglich die Koordinaten der N Elektronen betrachtet) gelöst werden:

$$H\Psi_i(x_1, \dots, x_N) = \epsilon_i \Psi_i(x_1, \dots, x_N) \quad (30)$$

H steht dabei für den Hamiltonoperator, $\Psi_i(x_1, \dots, x_N)$ ist derjenige Eigenzustand, der die Gleichung zusammen mit dem gesuchten Eigenwert ϵ_i löst. Dabei entspricht Ψ_0 dem Grundzustand und Ψ_1 dem ersten angeregten Zustand. $x_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ steht stellvertretend für die Orts- und die Spinkoordinate des i -ten Teilchens. Da jede der Wellenfunktionen Ψ_i von den Koordinaten aller im System enthaltenen Teilchen abhängt, ist die Schrödingergleichung jedoch nur in den einfachsten Fällen, wie dem Wasserstoffatom analytisch lösbar. Auch eine numerische Berechnung der Wellenfunktionen größerer Systeme wird aufgrund der „exponentiellen Wand“ unmöglich.¹³³

Eine Eigenschaft, die bei der Berechnung des Wasserstoff Spektrums (oder anderer Ein-Teilchen-Systeme) nicht berücksichtigt werden muss, ist die Wechselwirkung von Elektronen untereinander. Bei Mehrteilchensystemen kann diese jedoch nicht vernachlässigt werden. Ausgeschrieben lautet die Schrödingergleichung zur Berechnung der Grundzustandsenergie E_0 für ein System aus N wechselwirkenden Elektronen in Born-Oppenheimer-Näherung.¹³⁴

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (31)$$

Der erste Term der linken Seite berechnet die kinetische Energie des i -ten Elektrons mit Masse m . $v(\mathbf{r}_i)$ ist das externe Potential, das die Kerne auf das Elektron i am Ort \mathbf{r}_i ausüben und $u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ bezeichnet die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen i und j untereinander. Im letzten Term steckt nicht nur die Coulombwechselwirkung, sondern auch rein quantenmechanische Wechselwirkungen wie die Austauschwechselwirkung.

Wäre es möglich aus Gleichung 31 die Grundzustandsenergie E_0 und die Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 zu berechnen ließe sich die Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ berechnen als¹³⁴:

$$n_0(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \int d^3r_2 \dots \sum_{\sigma_N} \int d^3r_N |\Psi_0(\mathbf{r}, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)|^2 \quad (32)$$

1964 konnten Walter Kohn und Pierre Hohenberg den Beweis dafür liefern, dass im Umkehrschluss die Kenntnis der Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ ausreicht, um die Grundzustandsenergie E_0 in einem System aus N wechselwirkenden Elektronen mit externem Potential zu berechnen¹³¹:

$$E_0 = E[n_0(\mathbf{r})] \quad (33)$$

Weiterhin ist die (nichtentartete) Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 ein Funktional von $n_0(\mathbf{r})$ ¹³⁰:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_0[n_0(\mathbf{r})] \quad (34)$$

Anstelle die Schrödingergleichung in Abhängigkeit von $3N$ Ortskoordinaten zu berechnen, ist es demnach möglich die Grundzustandsenergie und –wellenfunktion als Funktional der Elektronendichte, die wiederum von lediglich drei Ortskoordinaten abhängt, zu berechnen. Weiterhin besagt das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem, dass eine Eineindeutigkeit zwischen $n_0(\mathbf{r})$ und dem externen Potential besteht (prinzipiell steckt in der Elektronendichte dieselbe Information wie in der Wellenfunktion, es lassen sich also prinzipiell alle Observablen als Funktional der Dichte berechnen, daher auch die Bezeichnung Dichtefunktionaltheorie).¹³¹ Die Schrödingergleichung geht also über in die Kohn-Sham Gleichung(en)¹³⁴:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (35)$$

wobei die Abhängigkeit $X(\mathbf{r})$ dabei für das Funktional $X[n(\mathbf{r})]$ steht. $V(\mathbf{r})$ beinhaltet die Kern-Elektronen Wechselwirkung. $V_H(\mathbf{r})$ ist das sogenannte Hartree-Potential:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (36)$$

Es steht für die Coulombwechselwirkung eines Elektrons mit der gesamten Elektronendichte. Hierbei ergibt sich das Problem der Selbstwechselwirkung, sprich ein Elektron wechselwirkt mit der gesamten Elektronendichte zu der es jedoch selbst beiträgt. Dies ist ein nicht-triviales Problem, soll hier aber nicht weiter behandelt werden.

$V_{XC}(\mathbf{r})$ steht für das Austausch-Korrelations-Potential und beinhaltet quantenmechanische Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. Es wird dargestellt durch die Funktionalableitung des Austausch-Korrelations-Energiefunktionals nach der Elektronendichte:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (37)$$

Um die Grundzustandsenergie zu berechnen muss Gleichung 35 iterativ durchlaufen werden, bis eine selbstkonsistente Lösung gefunden ist. Für die erste Iteration muss dabei

zunächst eine initiale Dichte $n^0(\mathbf{r})$ angenommen werden. Dieser nicht-triviale Prozess ist ausgiebig in der Literatur beschrieben und soll hier nicht behandelt werden.^{133, 134} Aus der Dichte $n^0(\mathbf{r})$ lässt sich wiederum $\Psi_i(\mathbf{r})$ berechnen, was über Gleichung 32 im Umkehrschluss eine neue Dichte $n^1(\mathbf{r})$ liefert. So lässt sich dieser Prozess fortführen, bis kein Unterschied mehr zwischen $n^k(\mathbf{r})$ und $n^{k+1}(\mathbf{r})$ vorliegt. Letztere entspricht dann der Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$.¹³⁴ Aus dieser kann die Grundzustandsenergie berechnet werden.

Um elektronische Übergänge in Molekülen zu berechnen, benötigt man zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT).¹³⁵ Für einen tieferen Einblick in diese äußerst komplexe dynamische Erweiterung des DFT Formalismus sei auf die Literatur verwiesen.¹³⁴

Das Ergebnis der TD-DFT Berechnung eines elektronischen Übergangs ist ein Satz von Koeffizienten, die den jeweiligen Beitrag einzelner Orbitale am gesamten Übergang repräsentieren. Im einfachsten Falle sind dabei hauptsächlich die beiden Grenzorbitale des Moleküls beteiligt und es handelt sich um einen HOMO \leftrightarrow LUMO Übergang. Jedoch kommt es häufig vor, dass mehrere Orbitale einen signifikanten Beitrag liefern und eine genaue Analyse des Übergangs dadurch erschwert wird. Aus diesem Grund entwickelte Richard L. Martin¹³⁶ einen Formalismus (*natural transition orbitals* – NTOs), der es erlaubt, einen elektronischen Übergang in einem System so gut wie möglich als „Teilchen-Loch“-Übergang darzustellen, wobei das Teilchen in einem virtuellen, also unbesetzten Orbital und das korrespondierende Loch auf einem ursprünglich besetzten Orbital sitzt. Die daraus resultierenden Orbitale werden „natürliche Übergangorbitale“ genannt. Mit diesem Formalismus lassen sich elektronische Übergänge gegebenenfalls einfacher analysieren.

Die Entwicklung und Implementierung effizienter Algorithmen und Funktionale für (TD-)DFT Berechnungen ist selbst ein großes Forschungsgebiet und Gegenstand aktueller Forschung.^{137, 138} Im Rahmen dieser Arbeit wurde das kommerziell erhältliche Computerprogramm *Gaussian 09*, Revision B.01¹³⁹ verwendet, das sowohl DFT als auch TD-DFT Berechnungen durchführen kann. Die Genauigkeit der Berechnungen hängt darin unter anderem vom verwendeten Funktional und vom Basisset ab. Das für diese Arbeit verwendete Hybridfunktional B3LYP ist ein häufig in der Literatur auftretendes Funktional^{140, 141} und eignet sich für die Berechnung von aromatischen Molekülen. Je größer dabei das verwendete Basisset ist (sprich, je mehr Funktionen das Basisset beinhaltet), desto genauer werden typischerweise die Berechnungen. In dieser Arbeit wurde das 6-31G* Basisset verwendet, dessen Basisfunktionen Gaußfunktionen sind. Die grafische Darstellung der Ergebnisse erfolgte mit Hilfe des Programms *GaussView 5.0*.

5 Literaturverzeichnis

- (1) <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/173056/umfrage/weltweite-marktanteile-der-smartphone-hersteller-seit-4-quartal-2009/>, (Aufgerufen am 08. Juni 2017).
- (2) J. S. Park, H. Chae, H. K. Chung and S. I. Lee, *Semiconductor Science and Technology* **26** (3) (2011).
- (3) <http://www.oled.at/amoled-uebersicht-displays-produkte/>, (Aufgerufen am 08. Juni 2017).
- (4) http://www.schott.com/newsfiles/com/foto_tesa_oleds_bildschirm.jpg, (Aufgerufen am 21.07.2017).
- (5) http://www.lg.com/de/images/TV/features/banner_W7_lifestyle_D_.jpg, (Aufgerufen am 21.07.2017).
- (6) <http://static.giga.de/wp-content/uploads/2015/07/samsung-galaxy-s6-liegend-schraeg-homescreen-1.jpg>, (Aufgerufen am 21.07.2017).
- (7) J. E. Anthony, *Chemical Reviews* **106** (12), 5028-5048 (2006).
- (8) V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey and J. L. Bredas, *Chemical Reviews* **107** (4), 926-952 (2007).
- (9) M. M. Ling and Z. N. Bao, *Chemistry of Materials* **16** (23), 4824-4840 (2004).
- (10) S. Varghese and S. Das, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2** (8), 863-873 (2011).
- (11) B. Kim, Y. Park, J. Lee, D. Yokoyama, J. H. Lee, J. Kido and J. Park, *Journal of Materials Chemistry C* **1** (3), 432-440 (2013).
- (12) J. Cornil, A. J. Heeger and J. L. Bredas, *Chemical Physics Letters* **272** (5-6), 463-470 (1997).
- (13) H. Lee, B. Kim, S. Kim, J. Kim, J. Lee, H. Shin, J. H. Lee and J. Park, *Journal of Materials Chemistry C* **2** (24), 4737-4747 (2014).
- (14) D. Thirion, M. Romain, J. Rault-Berthelot and C. Poriol, *Journal of Materials Chemistry* **22** (15), 7149-7157 (2012).

- (15) Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang and Z. M. Hou, *Journal of the American Chemical Society* **128** (17), 5592-5593 (2006).
- (16) M. Mazzeo, V. Vitale, F. Della Sala, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, R. Cingolani and G. Gigli, *Advanced Materials* **17** (1), 34 (2005).
- (17) S. L. Tao, Y. C. Zhou, C. S. Lee, S. T. Lee, D. Huang and X. H. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* **18** (33), 3981-3984 (2008).
- (18) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Applied Physics Letters* **77** (6), 904-906 (2000).
- (19) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **75** (1), 4-6 (1999).
- (20) Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe and C. Adachi, *Applied Physics Letters* **86** (7) (2005).
- (21) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **90** (10), 5048-5051 (2001).
- (22) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature* **395** (6698), 151-154 (1998).
- (23) X. F. Qiao, Y. T. Tao, Q. A. Wang, D. G. Ma, C. L. Yang, L. X. Wang, J. G. Qin and F. S. Wang, *Journal of Applied Physics* **108** (3) (2010).
- (24) R. Rohloff, N. B. Kotadiya, N. I. Craciun, P. W. M. Blom and G. A. H. Wetzelaer, *Applied Physics Letters* **110** (7) (2017).
- (25) H. C. Su, O. Fadhel, C. J. Yang, T. Y. Cho, C. Fave, M. Hissler, C. C. Wu and R. Reau, *Journal of the American Chemical Society* **128** (3), 983-995 (2006).
- (26) A. Köhler and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. (Wiley, 2015).
- (27) M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. (Oxford University Press, 1999).
- (28) C. Schildknecht, *Iridium-Carben-Komplexe als Farbstoffe für tiefblaue organische Leuchtdioden*. (Cuvillier, 2007).

- (29) H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- (30) H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck and T. Fischer, *Coordination Chemistry Reviews* **255** (21-22), 2622-2652 (2011).
- (31) C. Scharsich, R. H. Lohwasser, M. Sommer, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Thelakkat, D. Neher and A. Köhler, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **50** (6), 442-453 (2012).
- (32) J. B. Birks and L. G. Christophorou, *Spectrochimica Acta* **19** (2), 401-410 (1963).
- (33) J. F. Chang, J. Clark, N. Zhao, H. Sirringhaus, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, M. Giles, M. Heeney and I. McCulloch, *Physical Review B* **74** (11) (2006).
- (34) D. Herrmann, S. Niesar, C. Scharsich, A. Köhler, M. Stutzmann and E. Riedle, *Journal of the American Chemical Society* **133** (45), 18220-18233 (2011).
- (35) R. Mauer, M. Kastler and F. Laquai, *Advanced Functional Materials* **20** (13), 2085-2092 (2010).
- (36) C. Scharsich, F. S. U. Fischer, K. Wilma, R. Hildner, S. Ludwigs and A. Köhler, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **53** (20), 1416-1430 (2015).
- (37) N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. (University Science Books, 2010).
- (38) K. Davidson, I. Soutar, L. Swanson and J. Yin, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **35** (6), 963-978 (1997).
- (39) F. C. Deschryver, J. Vandendriessche, K. Demeyer, P. Collart and N. Boens, *Polymer Photochemistry* **6** (3), 215-219 (1985).
- (40) K. P. Ghiggino, R. D. Wright and D. Phillips, *European Polymer Journal* **14** (8), 567-569 (1978).
- (41) C. E. Hoyle, T. L. Nemzek, A. Mar and J. E. Guillet, *Macromolecules* **11** (2), 429-431 (1978).
- (42) A. Itaya, K. Okamoto and S. Kusabayashi, *Polymer Journal* **17** (4), 557-565 (1985).

- (43) A. Itaya, H. Sakai and H. Masuhara, *Chemical Physics Letters* **146** (6), 570-575 (1988).
- (44) S. Ito, K. Takami, Y. Tsujii and M. Yamamoto, *Macromolecules* **23** (10), 2666-2673 (1990).
- (45) S. Ito, K. Takami and M. Yamamoto, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **10** (2), 79-84 (1989).
- (46) Y. Itoh, M. Nakada, H. Satoh, A. Hachimori and S. E. Webber, *Macromolecules* **26** (8), 1941-1946 (1993).
- (47) G. E. Johnson, *Journal of Chemical Physics* **62** (12), 4697-4709 (1975).
- (48) P. C. Johnson and H. W. Offen, *Journal of Chemical Physics* **55** (6), 2945 (1971).
- (49) W. Klopffer, *Chemical Physics Letters* **4** (4), 193-194 (1969).
- (50) H. Masuhara, N. Tama, N. Mataga, F. C. Deschryver and J. Vandendriessche, *Journal of the American Chemical Society* **105** (25), 7256-7262 (1983).
- (51) A. J. Roberts, C. G. Cureton and D. Phillips, *Chemical Physics Letters* **72** (3), 554-556 (1980).
- (52) H. Sakai, A. Itaya, H. Masuhara, K. Sasaki and S. Kawata, *Polymer* **37** (1), 31-43 (1996).
- (53) P. F. Skilton, R. Sakurovs and K. P. Ghiggino, *Polymer Photochemistry* **2** (6), 409-418 (1982).
- (54) I. Soutar, L. Swanson, K. Davidson and J. Yin, *High Performance Polymers* **9** (4), 353-367 (1997).
- (55) S. Tagawa, M. Washio and Y. Tabata, *Chemical Physics Letters* **68** (2-3), 276-281 (1979).
- (56) J. Vandendriessche and F. C. Deschryver, *Polymer Photochemistry* **7** (2), 153-159 (1986).
- (57) J. Vandendriessche, P. Palmans, S. Toppet, N. Boens, F. C. Deschryver and H. Masuhara, *Journal of the American Chemical Society* **106** (26), 8057-8064 (1984).
- (58) M. Yokoyama, T. Tamamura, M. Atsumi, M. Yoshimura, Y. Shirota and H. Mikawa, *Macromolecules* **8** (2), 101-104 (1975).
- (59) A. S. Brar, M. Kaur, M. M. Balamurli and S. K. Dogra, *Journal of Applied Polymer Science* **100** (1), 372-380 (2006).

- (60) K. Tani, Y. Tohda, H. Takemura, H. Ohkita, S. Ito and M. Yamamoto, *Chemical Communications* (19), 1914-1915 (2001).
- (61) A. Hayer, T. Van Regemorter, B. Hofer, C. S. K. Mak, D. Beljonne and A. Köhler, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **50** (5), 361-369 (2012).
- (62) G. von Büнау and T. Wolff, *Photochemie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen*. (VCH, 1987).
- (63) H. Bässler, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **107** (1), 9-54 (1981).
- (64) H. Bässler, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **175** (1), 15-56 (1993).
- (65) M. Stössel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzendorf, H. H. Johannes and W. Kowalsky, *Synthetic Metals* **111**, 19-24 (2000).
- (66) L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, *Applied Physics Letters* **70** (2), 152-154 (1997).
- (67) G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn and S. R. Forrest, *Journal of Applied Physics* **89** (9), 4986-4992 (2001).
- (68) U. Mitschke and P. Bäuerle, *Journal of Materials Chemistry* **10** (7), 1471-1507 (2000).
- (69) C. G. Granqvist and A. Hultaker, *Thin Solid Films* **411** (1), 1-5 (2002).
- (70) B. E. Koene, D. E. Loy and M. E. Thompson, *Chemistry of Materials* **10** (8), 2235-2250 (1998).
- (71) K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe and C. Adachi, *Journal of Applied Physics* **95** (12), 7798-7802 (2004).
- (72) Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma and Y. Shirota, *Advanced Materials* **6** (9), 677-679 (1994).
- (73) A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes and A. Kraft, *Applied Physics Letters* **61** (23), 2793-2795 (1992).
- (74) H. Ye, D. C. Chen, M. Liu, S. J. Su, Y. F. Wang, C. C. Lo, A. Lien and J. Kido, *Advanced Functional Materials* **24** (21), 3268-3275 (2014).

- (75) H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sasabe, J. J. Brown and C. Adachi, *Chemistry of Materials* **16** (7), 1285-1291 (2004).
- (76) H. F. Chen, S. J. Yang, Z. H. Tsai, W. Y. Hung, T. C. Wang and K. T. Wong, *Journal of Materials Chemistry* **19** (43), 8112-8118 (2009).
- (77) M. Ichikawa, T. Kawaguchi, K. Kobayashi, T. Miki, K. Furukawa, T. Koyama and Y. Taniguchi, *Journal of Materials Chemistry* **16** (2), 221-225 (2006).
- (78) S. J. Yoo, H. J. Yun, I. Kang, K. Thangaraju, S. K. Kwon and Y. H. Kim, *Journal of Materials Chemistry C* **1** (11), 2217-2223 (2013).
- (79) J. L. Kim, J. K. Kim, H. N. Cho, D. Y. Kim, C. Y. Kim and S. I. Hong, *Macromolecules* **33** (16), 5880-5885 (2000).
- (80) M. Thelakkat and H. W. Schmidt, *Polymers for Advanced Technologies* **9** (7), 429-442 (1998).
- (81) C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Applied Physics Letters* **51** (12), 913-915 (1987).
- (82) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature* **347** (6293), 539-541 (1990).
- (83) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund and W. R. Salaneck, *Nature* **397** (6715), 121-128 (1999).
- (84) Q. B. Pei and Y. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **118** (31), 7416-7417 (1996).
- (85) M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori and K. Yoshino, *Applied Physics Letters* **69** (6), 734-736 (1996).
- (86) Y. Yang and Q. B. Pei, *Journal of Applied Physics* **81** (7), 3294-3298 (1997).
- (87) M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenhurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott and R. D. Miller, *Macromolecules* **31** (4), 1099-1103 (1998).
- (88) M. Leclerc, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **39** (17), 2867-2873 (2001).

- (89) N. S. Cho, D. H. Hwang, J. K. Lee, B. J. Jung and H. K. Shim, *Macromolecules* **35** (4), 1224-1228 (2002).
- (90) A. R. Brown, K. Pichler, N. C. Greenham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes, *Chemical Physics Letters* **210** (1-3), 61-66 (1993).
- (91) S. J. Yeh, M. F. Wu, C. T. Chen, Y. H. Song, Y. Chi, M. H. Ho, S. F. Hsu and C. H. Chen, *Advanced Materials* **17** (3), 285 (2005).
- (92) M. H. Tsai, H. W. Lin, H. C. Su, T. H. Ke, C. C. Wu, F. C. Fang, Y. L. Liao, K. T. Wong and C. I. Wu, *Advanced Materials* **18** (9), 1216 (2006).
- (93) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson and R. C. Kwong, *Applied Physics Letters* **78** (11), 1622-1624 (2001).
- (94) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **123** (18), 4304-4312 (2001).
- (95) X. B. Zhang and F. X. Wei, *Luminescence* **32** (3), 409-413 (2017).
- (96) Y. T. Tao, C. L. Yang and J. G. Qin, *Chemical Society Reviews* **40** (5), 2943-2970 (2011).
- (97) S. Lamansky, R. C. Kwong, M. Nugent, P. I. Djurovich and M. E. Thompson, *Organic Electronics* **2** (1), 53-62 (2001).
- (98) R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li and M. E. Thompson, *Applied Physics Letters* **83** (18), 3818-3820 (2003).
- (99) X. Gong, W. L. Ma, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses and A. J. Heeger, *Advanced Materials* **16** (7), 615 (2004).
- (100) I. Tanaka, Y. Tabata and S. Tokito, *Chemical Physics Letters* **400** (1-3), 86-89 (2004).
- (101) S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki and F. Sato, *Applied Physics Letters* **83** (3), 569-571 (2003).
- (102) C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Applied Physics Letters* **79** (13), 2082-2084 (2001).

- (103) J. E. Adams, W. W. Mantulin and J. R. Huber, *Journal of the American Chemical Society* **95** (17), 5477-5481 (1973).
- (104) J. H. Jou, M. F. Hsu, W. B. Wang, C. L. Chin, Y. C. Chung, C. T. Chen, J. J. Shyue, S. M. Shen, M. H. Wu, W. C. Chang, C. P. Liu, S. Z. Chen and H. Y. Chen, *Chemistry of Materials* **21** (13), 2565-2567 (2009).
- (105) D. Tanaka, H. Sasabe, Y. J. Li, S. J. Su, T. Takeda and J. Kido, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters* **46** (1-3), L10-L12 (2007).
- (106) J. Y. Li, D. Liu, Y. Q. Li, C. S. Lee, H. L. Kwong and S. T. Lee, *Chemistry of Materials* **17** (5), 1208-1212 (2005).
- (107) C. Adachi, R. Kwong and S. R. Forrest, *Organic Electronics* **2** (1), 37-43 (2001).
- (108) A. Chaskar, H. F. Chen and K. T. Wong, *Advanced Materials* **23** (34), 3876-3895 (2011).
- (109) T. L. Chiu, P. Y. Lee, J. H. Lee, C. H. Hsiao, M. K. Leung, C. C. Lee, C. Y. Chen and C. C. Yang, *Journal of Applied Physics* **109** (8) (2011).
- (110) D. Wagner, S. T. Hoffmann, U. Heinemeyer, I. Munster, A. Köhler and P. Strohhriegl, *Chemistry of Materials* **25** (18), 3758-3765 (2013).
- (111) J. Lee, P. Jadhav and M. A. Baldo, *Applied Physics Letters* **95** (3) (2009).
- (112) M. B. Smith and J. Michl, *Chemical Reviews* **110** (11), 6891-6936 (2010).
- (113) B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne and R. H. Friend, *Nature Chemistry* **5** (12), 1019-1024 (2013).
- (114) D. N. Congreve, J. Y. Lee, N. J. Thompson, E. Hontz, S. R. Yost, P. D. Reusswig, M. E. Bahlke, S. Reineke, T. Van Voorhis and M. A. Baldo, *Science* **340** (6130), 334-337 (2013).
- (115) V. K. Thorsmolle, R. D. Averitt, J. Demsar, D. L. Smith, S. Tretiak, R. L. Martin, X. Chi, B. K. Crone, A. P. Ramirez and A. J. Taylor, *Physical Review Letters* **102** (1) (2009).
- (116) C. Jundt, G. Klein, B. Sipp, J. Lemoigne, M. Joucla and A. A. Villaeys, *Chemical Physics Letters* **241** (1-2), 84-88 (1995).
- (117) W. L. Chan, M. Ligges, A. Jailaubekov, L. Kaake, L. Miaja-Avila and X. Y. Zhu, *Science* **334** (6062), 1541-1545 (2011).

- (118) M. W. B. Wilson, A. Rao, J. Clark, R. S. S. Kumar, D. Brida, G. Cerullo and R. H. Friend, *Journal of the American Chemical Society* **133** (31), 11830-11833 (2011).
- (119) P. M. Zimmerman, F. Bell, D. Casanova and M. Head-Gordon, *Journal of the American Chemical Society* **133** (49), 19944-19952 (2011).
- (120) G. N. Lewis and M. Calvin, *Chemical Reviews* **25**, 273 (1939).
- (121) S. Dahne and R. Radeglia, *Tetrahedron* **27** (15), 3673 (1971).
- (122) R. S. Aikens, D. A. Agard and J. W. Sedat, *Methods in Cell Biology* **29**, 291-313 (1989).
- (123) P. M. Epperson and M. B. Denton, *Analytical Chemistry* **61** (14), 1513-1519 (1989).
- (124) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (Springer US, 2013).
- (125) D. Braun, E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener and A. H. J. Venhuizen, *Synthetic Metals* **66** (1), 75-79 (1994).
- (126) J. C. deMello, H. F. Wittmann and R. H. Friend, *Advanced Materials* **9** (3), 230 (1997).
- (127) N. C. Greenham, I. D. W. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes and R. H. Friend, *Chemical Physics Letters* **241** (1-2), 89-96 (1995).
- (128) W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson and J. S. Kim, *Journal of the American Chemical Society* **133** (25), 9834-9843 (2011).
- (129) P. K. H. Ho, J. S. Kim, N. Tessler and R. H. Friend, *Journal of Chemical Physics* **115** (6), 2709-2720 (2001).
- (130) K. Capelle, *Brazilian Journal of Physics* **36** (4a), 1318-1343 (2006).
- (131) P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review B* **136** (3b), B864 (1964).
- (132) W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140** (4a), 1133 (1965).
- (133) C. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications*. (OUP Oxford, 2012).

- (134) D. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. (Wiley, 2009).
- (135) E. Runge and E. K. U. Gross, *Physical Review Letters* **52** (12), 997-1000 (1984).
- (136) R. L. Martin, *Journal of Chemical Physics* **118** (11), 4775-4777 (2003).
- (137) S. Kümmel, *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics, Vol 64* **64**, 143-151 (2015).
- (138) S. Kümmel and J. P. Perdew, *Physical Review Letters* **90** (4) (2003).
- (139) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009).
- (140) A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **98** (7), 5648-5652 (1993).
- (141) C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B* **37** (2), 785-789 (1988).

6 Übersicht über die Teilarbeiten

6.1 Zusammenhang der Teilarbeiten

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen und Materialklassen verbindet ihre Tendenz zur Exzimerbildung. Ziel war es deshalb tiefere Einsicht in die Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu gewinnen und Information über die zugrunde liegenden Mechanismen der Exzimerbildung zu erlangen. Dafür wurden zunächst uni- und bipolare Matrixmaterialien auf Carbazolbasis untersucht, bei denen eine Verschiebung der Ladungsträgerdichte Ursache für die Bildung von Exzimeren ist (Kapitel 7.1 – 7.3).

Die Grundlage für eine intensiv untersuchte und auch industriell verwendete Klasse von Matrixmaterialien bildet das Carbazol Molekül (Kapitel 7.1). Die Verbindung 4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl (pCBP) ist kommerziell erhältlich und wird bereits erfolgreich als Matrix für rote und grüne phosphoreszierende OLEDs verwendet. Sie besteht aus zwei Carbazolen, die durch eine zentrale Biphenyleinheit kovalent verknüpft sind und mit einem Triplettlevel von 2.65 eV eignet sich die Verbindung als Matrixmaterial für Emitter, deren Emissionsspektrum knapp in den blauen Spektralbereich hinein reicht.

Eine Möglichkeit das Triplettniveau anzuheben, ist der Einbau von sperrigen Methylgruppen in das zentrale Biphenyl. Die so induzierte Torsion in der Mitte des Moleküls verkürzt die Konjugationslänge und hebt damit das Triplettlevel auf bis zu 3.0 eV. Diese Verbindung wird *para*-CDBP (pCDBP) genannt. Weiterhin kann die Verknüpfung der zentralen Phenylringe in einer meta- anstelle einer para-Verknüpfung erfolgen, wodurch das Molekül mCBP entsteht. Eine Kombination aus beiden Herangehensweisen, also eine meta-verknüpfte Anordnung des Biphenyls mit zusätzlichen sperrigen Methyl-Seitengruppen führt zu mCDBP.

Obwohl die induzierte Torsion in der Mitte der Moleküle die angestrebte Erhöhung des Triplettniveaus zur Folge hat, ergibt sich das Problem der Exzimer-Bildung in zwei der vier Moleküle. Durch genaue Analyse der Spektren und Vergleich mit anderen Verbindungen zusammen mit TD-DFT Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die beiden unsubstituierten Moleküle pCBP und mCBP im angeregten Zustand planarisieren und die Phosphoreszenz von der zentralen Einheit des jeweiligen Moleküls stammt. Im pCBP erstreckt sich die Konjugation über die beiden inneren Phenylringe und die beiden Stickstoffatome der Carbazoleinheiten. Im Falle von mCBP dehnt sich die Konjugation lediglich über das Biphenyl aus, was durch die geringere räumliche Ausdehnung eine Blauverschiebung der Phosphoreszenz im Vergleich zu pCBP zur Folge hat.

Bei den beiden Verbindungen pCDBP und mCDBP dagegen sorgen die sperrigen Methyl-Seitengruppen für eine Torsion der zentralen Phenylringe gegeneinander. Somit wird die Konjugation in der Mitte des Moleküls stark reduziert, die beiden Hälften sind also elektronisch voneinander entkoppelt. Hierdurch wird die Ladungsträgerdichte auf die beiden äußeren Carbazoleinheiten verschoben. Sowohl die Fluoreszenz als auch die Phosphoreszenz stammen von den Carbazolen. Dadurch, dass die gesamte Elektronendichte auf den Carbazoleinheiten lokalisiert ist, neigen die Moleküle stark zu Exzimerbildung. Somit lässt sich sagen, dass obwohl die Torsion eine Erhöhung des Triplettlevels auf bis zu 3.01 eV im Falle von mCDBP bewirkt, die Verdrängung

der Ladungsträgerdichte auf die äußeren Carbazoleinheiten starke Exzimerbildung zur Folge hat. Daher sind weder pCDBP noch mCDBP geeignete Kandidaten für Matrixmaterialien in blau phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden. mCBP hingegen ist mit einem T_1 Niveau von 2.81 eV ein geeignetes Material um als Matrix für blaue Emittter eingesetzt zu werden.

Nicht nur Verbindungen auf CBP-Basis sind bekannt dafür Exzimer zu bilden und so lassen sich die gefundenen Ergebnisse noch weiter ausbauen und im größeren Kontext analysieren (Kapitel 7.2). Hierfür wurden die beiden Moleküle pCBP und pCDBP mit weiteren weitverbreiteten Matrixmaterialien verglichen und genauer auf die Tendenz der Exzimerbildung eingegangen. Neben CBP-basierten Verbindungen spielen Moleküle auf Basis von Triphenylamin (kurz TPA) eine wichtige Rolle als Matrixmaterial in phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden. Triphenylamin ist aus drei Phenylringen aufgebaut, die durch ein zentrales Stickstoffmolekül verbunden sind. Die in Kapitel 7.2 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf eine Serie von CBP- und TAP-basierten Molekülen bei der die Kopplung zwischen den Carbazol- beziehungsweise Triphenylamineinheiten sukzessive verändert wurde.

Ähnlich den in Kapitel 7.1 untersuchten CBP-Derivaten können auch TPA-basierte Moleküle in unterschiedlichen Konfigurationen verknüpft werden. So ergibt sich durch die einfache Verknüpfung zweier TPA Moleküle N,N,N',N'-tetraphenylbenzidine (TAD), das mit einer Triplettenergie von 2.4 eV für grüne Emittter geeignet ist. Durch den Einbau sperriger Seitengruppen lässt sich auch hier eine Torsion induzieren, die eine Reduktion der Konjugation im Molekül zur Folge hat, was wiederum das Triplettlevel der Verbindung erhöht. Um den Einfluss dieser intramolekularen Drehung besser zu verstehen, wurden als Vergleichsmaterialien noch die Verbindungen spiro-2CBP und spiro-TAD herangezogen, bei denen die beiden zentralen Phenylringe zu einer planaren Anordnung gezwungen sind. Als Referenzmaterialien wurden N-Phenyl-Carbazol (NPC) und TPA genutzt.

Alle Verbindungen wurden sowohl in Lösung, in zweiprozentigem Polystyrolfilm als auch in aufgeschleuderten Film bezüglich ihres Absorptions- und Emissionsverhalten untersucht. Um das Phosphoreszenzspektrum der Proben aufzunehmen, wurden zeitaufgelöste Emissionsmessungen bei 77 K durchgeführt und die Energie des höchstenergetischen Peaks als Wert für die Triplettenergie genommen. Des Weiteren wurden TD-DFT Rechnungen durchgeführt, um ein tieferes Verständnis für die elektronischen Prozesse und Ladungsträgerverteilung im Grund- und angeregtem Zustand zu erhalten.

Die Ergebnisse bestätigen und erweitern die Erkenntnisse über den Prozess der Exzimerbildung in den in Kapitel 7.1 dargestellten Verbindungen. So zeigt sich in den verdrehten Molekülen CDBP und TDAD eine höhere Tendenz zur Exzimerbildung als in den nicht-verdrehten Komponenten pCBP und TAD. Ähnlich den CBP-basierten Verbindungen sorgt eine intramolekulare Verdrehung zwar für eine Verkürzung der Konjugationslänge und einer damit einhergehenden Erhöhung des T_1 Niveaus, allerdings wird die Elektronendichte auch auf die äußeren NPC beziehungsweise TAD-Einheiten verschoben, was eine erhöhte Tendenz Exzimer zu bilden nach sich zieht.

Alle bisherigen Ergebnisse beziehen sich auf symmetrische, unpolare Moleküle. Um einen ausgeglichenen Ladungsträgertransport in der aktiven Schicht zu erreichen, können bipolare Gastmaterialien synthetisiert werden, die aus zwei Einheiten unterschiedlicher Elektronegativität

bestehen. Ein Teil des Moleküls sorgt dabei für einen effektiven Elektron- und der andere Teil für einen effektiven Lochtransport. Kapitel 7.3 befasst sich mit den Ergebnissen, die für die bipolaren Matrixmaterialien BPTRZ und MBPTRZ gefunden wurden. Beide Moleküle sind aus einem lochleitenden Carbazol und einem elektronleitenden Triazin aufgebaut, die jeweils durch eine zentrale Biphenyleinheit verknüpft sind. MBPTRZ besitzt im Gegensatz zu BPTRZ zusätzliche sperrige Methylseitengruppen am Biphenyl, die eine konjugationsreduzierende intramolekulare Torsion erzwingen.

Um die Eigenschaften der gesamten Moleküle mit ihren elektron- und lochleitenden Einheiten vergleichen zu können, wurden *2,4-Di-Carbazolyl-6-Tolyl-1,3,5-Triazin* (TTRZ) und *N-Tolyl-Carbazol* (NTC) als Referenzmaterialien herangezogen. Sowohl BPTRZ als auch MBPTRZ sind aus diesen beiden Verbindungen aufgebaut. Anhand von Messungen in verdünnter Lösung konnten die intrinsischen Eigenschaften der Moleküle untersucht werden. Die Messungen an Filmen zeigten, dass sowohl das verdrehte Molekül MBPTRZ als auch beide Referenzkomponenten NTC und TTRZ stark zur Exzimerbildung neigen. Im Falle von BPTRZ dagegen stimmen die Phosphoreszenzspektren in Lösung und Film in Form und spektraler Lage überein, wonach geschlossen werden kann, dass keine Exzimerbildung vorliegt.

Durch TD-DFT Rechnungen konnte weiterhin gezeigt werden, dass die intramolekulare Drehung in MBPTRZ eine Verschiebung der Ladungsträgerdichte hin zu den äußeren Triazineinheiten zur Folge hat, was die Exzimerbildung begünstigt. Gleiches gilt auch für TTRZ.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse an carbazolbasierten Matrixmaterialien wurden die Untersuchungen auf kleine Moleküle, die Stickstoff und Schwefel als Heteroatome besitzen ausgedehnt (Kapitel 7.4). Auch hier konnte der Mechanismus zur Exzimerbildung gefunden werden, der sich von dem der carbazolbasierten Matrixmaterialien unterscheidet und auf der Ausbildung eines permanenten Dipolmoments beruht, das wiederum von der Anordnung der Heteroatome im Molekül abhängt.

Das untersuchte Materialsystem SN7a, SN7b, SN7c und SN7d lässt sich in zwei Paare unterteilen wobei ein Paar Thienothiophen- (SN7b und SN7d) und ein Paar Thienopyrrol-Endgruppen besitzt. Quanteneffizienzmessungen zeigen, dass die beiden Moleküle mit Thienothiophen-Endgruppen eine höhere Photolumineszenzeffizienz haben als die anderen beiden. Aus Kombination mit Lebenszeit-Messungen erhält man das Ergebnis, dass in SN7a und SN7c sowohl die strahlende Rate kleiner, als auch die nicht-strahlende Rate größer ist, als die korrespondierenden Zerfallsraten in SN7b und SN7d. Durch Raman-Messungen und detaillierte Franck-Condon-Analysen kann gezeigt werden, dass die weniger effizienten Komponenten stärker an intramolekulare Schwingungen ankoppeln.

Der Hauptgrund für die unterschiedlichen Photolumineszenzquanteneffizienzen liegt im unterschiedlich ausgeprägten Dipolmoment der Verbindungen, abhängig von der Anordnung der Pyrrol- und Thiophenringe. Es ist bekannt, dass Thiophen und Pyrrol Dipolmomente aufweisen, die sich in Thienopyrrol aufaddieren. Im Gegensatz dazu kompensieren sich die Dipolmomente der Thiophenringe im Thienothiophen. Quantenchemische Rechnungen ergaben in den Verbindungen mit Thienopyrrol Endgruppen ein nichtverschwindendes Dipolmoment. Dieses sorgt bereits in verdünnter Lösung für eine Wechselwirkung zweier oder mehrerer Oligomere

miteinander, wodurch nicht-emissive Exzimer-Vorläufer entstehen, die die Photolumineszenzquanteneffizienz verringern.

In konzentrierter 1.2×10^{-2} mol/l Lösung zeigen sich in allen Verbindungen neben der Monomeremission noch Signaturen einer Exzimeremission. Dabei liegt der relative Anteil der Exzimeremission in den weniger effizienten Molekülen SN7a und SN7c mit 24% und 36% deutlich höher als in SN7b und SN7d bei denen die Exzimeremission lediglich 2% und 8% der Photolumineszenz ausmacht. Die Anteile korrelieren dabei umgekehrt proportional mit der Quanteneffizienz der Verbindungen. Bereits in dünner Lösung liegen Exzimer-Vorläufer vor, die für einen nichtstrahlenden Zerfall in SN7a und SN7c sorgen.

Um den Einfluss von Heteroatomen auszuschließen, wurden die Untersuchungen im letzten Teil dieser Arbeit (Kapitel 7.5) auf Polymere auf Pyrenbasis ausgedehnt, die keinerlei Heteroatome besitzen. Jedoch war Pyren eine der ersten Verbindungen in der Exzimeremission nachgewiesen wurde. Daher stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Inkorporation von Pyreneinheiten in ein π -konjugiertes Polymer Rückgrat auf die spektroskopischen und optischen Eigenschaften des Polymers besitzt. Es handelt sich dabei um zwei Polymere, deren Aufbau dem poly(para-phenylen) Leiterpolymer MeLPPP zugrunde liegt. Im Gegensatz zu MeLPPP ist in den untersuchten Materialien Me-LPyP und Ph-LPyP jeder zweite Benzolring durch ein Pyren ersetzt. Der Unterschied zwischen Me-LPyP und Ph-LPyP besteht in den Seitengruppen, die entweder methyl- (Me-LPyP) oder phenylsubstituiert (Ph-LPyP) sind, wobei im letztgenannten die Tendenz zur Exzimerbildung in Filmen etwas stärker ausgeprägt ist.

Beide Polymere wurden einer detaillierten spektroskopischen Untersuchung unterzogen. Für ein tiefes wissenschaftliches Verständnis der zugrundeliegenden elektronischen Eigenschaften, die die Pyrensubstitution in den Polymeren zur Folge hat, wurden Messungen in Lösungen verschiedener Konzentrationen und Lösungsmitteln sowie an aufgeschleuderten Filmen durchgeführt. Zunächst ist festzustellen, dass die Inkorporation von Pyren den $S_0 - S_1$ Übergang durch ein Übergangsverbot im Vergleich zu MeLPPP um eine Größenordnung reduziert. Das Absorptionsspektrum stellt eine Überlagerung aus Zuständen dar, die einerseits über das Rückgrat des Polymers delokalisieren und andererseits auf den Pyren Einheiten lokalisiert sind. So ergibt sich ein Absorptionsspektrum, das oberhalb des 0-0 Übergangs eine wesentlich höhere Absorption im Vergleich zu MeLPPP zeigt und Signaturen des Pyrens aufweist. Die Emission beider Polymere in Lösung gleicht bis auf eine geringe Blauverschiebung der von MeLPPP.

Durch zeitaufgelöste Messungen an verdünnter Lösung konnte gezeigt werden, dass die intrinsische Lebensdauer der untersuchten Polymere mit 3 ns etwa eine Größenordnung größer ist als in MeLPPP und zwei Größenordnungen kleiner als in Pyren. Der aus Symmetriegründen verbotene $S_1 - S_0$ Übergang des Pyrens wird also durch Einbau in ein Polymergerüst erlaubt, die Oszillatorstärke ist aber wesentlich geringer als im konjugierten MeLPPP. Diese niedrigere Oszillatorstärke führt auch zu einer Abschwächung der intermolekularen Wechselwirkungen, wodurch die Förster-Transferrate zwischen benachbarten Ketten etwa um eine Größenordnung kleiner ist als in MeLPPP und anderen konjugierten Polymeren.

6.2 Inhalte der Teilarbeiten

6.2.1 “Triplet energies and excimer formation in meta- and para-linked carbazolebiphenyl matrix materials”

In dieser Teilarbeit wird der Einfluss der Verknüpfung von Carbazol und Biphenyl in verschiedenen CBP-Derivaten (Abbildung 18) auf deren Triplettenergie und ihre Tendenz zur Exzimerbildung untersucht. Neben den beiden Verknüpfungsmöglichkeiten in para- oder meta-Anordnung wird weiterhin untersucht, welchen Einfluss sperrige Methylseitengruppen auf die spektralen Eigenschaften der untersuchten Moleküle besitzen.

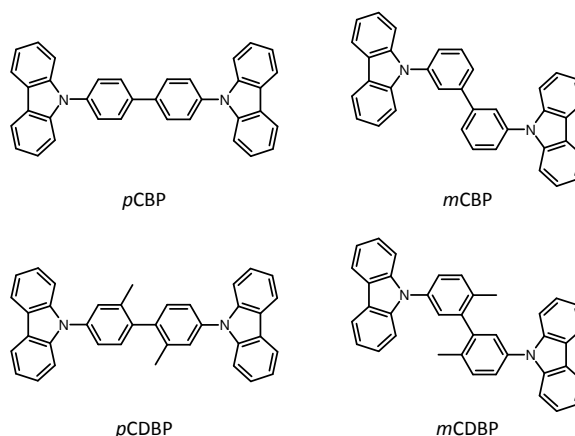


Abbildung 18: Strukturformeln der in dieser Teilarbeit untersuchten Materialien.

Die Grundlage der betrachteten Verbindungen stellt das pCBP (4,4-bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl) Molekül dar, das mit einer Triplettenergie von 2.65 eV als Matrixmaterial für rote und grüne Emitter in phosphoreszierenden organischen Leuchtdioden geeignet ist. Für blaue Emitter, deren T_1 Niveau im Bereich von 2.70 eV und höher liegt, ist ein effizienter Tripletttransfer vom pCBP hin zum Emitter jedoch nicht gewährleistet. Weiterhin können Triplets, die bereits auf dem Gast lokalisiert sind zurück auf die Matrix migrieren. Beide Effekte verringern die Leistung der OLED entscheidend. Um dennoch effiziente blau phosphoreszierende OLEDs zu erhalten, ist es wichtig Matrixmaterialien zu finden, die ein geeignetes Triplettniveau besitzen und einen effektiven Tripletttransfer vom Gast zum Wirt gewährleisten und gleichzeitig einen Rücktransfer der Triplets vom Emitter zur Matrix ausschließen. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass das Matrixmaterial keine Exzimere bildet, welche energetisch unterhalb des intrinsischen Triplettniveaus des Moleküls liegen und damit als Fallenzustände für Ladungen fungieren könnten, die durch die Emissionsschicht migrieren.

In dieser Teilarbeit werden verschiedene Konzepte zur Erhöhung des Triplettlevels in CBP-basierten Matrixmaterialien vorgestellt. pCBP besteht aus zwei äußeren Carbazoleinheiten, die über ein Biphenyl verknüpft sind, wobei das gesamte Molekül eine Spiegelsymmetrie zur Verbindungsachse Stickstoff-Biphenyl-Stickstoff aufweist. Man spricht in diesem Fall von einer para-verknüpften Anordnung. Ein erfolgreiches Konzept, die Triplettenergie in pCBP zu erhöhen,

ist die Reduktion der Konjugation innerhalb des Biphenyls durch eine meta-Verknüpfung, wobei die Stickstoff-Phenyl und Phenyl-Phenyl Verbindungen nicht auf einer Achse liegen, sondern einen 60° Winkel einschließen. Durch diese Anordnung gelingt es, die Triplettenergie im mCBP auf 2.8 eV anzuheben.

Weiterhin können an das zentrale Biphenyl angebrachte, sperrige Methylseitengruppen eine intramolekulare Torsion im pCBP induzieren und damit für eine Verkürzung der Konjugation in der Mitte des Moleküls sorgen. Das so entstandene Molekül pCDBP besitzt eine Triplettenergie von 3.0 eV. Die Kombination beider Konzepte, also eine meta-Verbindung zwischen Carbazol und Biphenyl zusammen mit additiven sperrigen Methylseitengruppen am Biphenyl führt zu dem Molekül mCDBP, dessen Triplettenergie ebenfalls bei 3.0 eV liegt.

Die Untersuchungen an Lösung der Materialien zeigen, dass alle vier Verbindungen ähnliche Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufweisen, lediglich im pCBP ist eine erhöhte Absorption im niederenergetischsten Bereich zu erkennen. Die Ähnlichkeit der Fluoreszenzspektren spricht dafür, dass der Ursprung der Emission in allen Materialien der gleiche ist – durch Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum von N-Phenyl-Carbazol (NPC), also einer Hälfte des pCBPs, zeigt sich, dass dieser Ursprung die Carbazoleinheit ist. Der $S_1 - S_0$ Übergang ist demnach im Wesentlichen ein lokalisierter $\pi - \pi^*$ Übergang auf dem Carbazol.

Beim Vergleich der Phosphoreszenz zeigt sich eine Übereinstimmung der Spektren zwischen pCBP und mCBP, wobei letzteres im Vergleich zu pCBP um 0.15 eV blau verschoben ist. Die Phosphoreszenz stammt in beiden Fällen vom mittleren Teil des Moleküls, wobei die Blauverschiebung im mCBP durch eine kürzere Konjugation bedingt ist. Im pCBP erstreckt sich die Konjugation über das zentrale Benzidin (also über das Biphenyl und die beiden angrenzenden Stickstoffe des Carbazols), wohingegen im mCBP lediglich die beiden Phenylringe, also das zentrale Biphenyl an der Phosphoreszenz beteiligt ist.

Betrachtet man die Phosphoreszenz von pCDBP und mCDBP, so stimmen diese in Form und spektraler Position exakt überein. Weiterhin zeigt ein Vergleich mit NPC, dass NPC, pCDBP und mCDBP die gleichen Phosphoreszenzspektren besitzen. Folglich muss die Emission den gleichen Ursprung besitzen und auf Übergänge im Carbazol zurückzuführen sein. Die Reduktion der Konjugation durch die beiden Methylseitengruppen in pCDBP und mCDBP sorgt für eine Verschiebung der Elektronendichte weg vom Kern hin zu den äußeren Carbazolen.

Die Messungen der Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im aufgeschleuderten Film zeigen wieder Übereinstimmung im Falle von pCBP und mCBP, wobei deren Spektren sich nur minimal von den Spektren in Lösung unterscheiden. Auch in pCDBP und mCDBP zeigt sich kein Unterschied der Absorption und Fluoreszenz im Vergleich zur Lösung, allerdings unterscheiden sich die Phosphoreszenzspektren stark in Film und Lösung. Während in Lösung stark strukturierte Spektren mit einer Triplettenergie von 3.0 eV gemessen wurden, sind die Phosphoreszenzspektren im Film breit, unstrukturiert und rotverschoben. Diese Art von Phosphoreszenz kann Triplettexzimeren zugeordnet werden. Durch die intramolekulare Verdrehung und die damit einhergehende Verschiebung der Ladungsträgerdichte auf die äußeren Carbazoleinheiten erhöht sich also in pCDBP und mCDBP die Tendenz zur Exzimerbildung. Es konnte gezeigt werden, dass eine meta-Verknüpfung von Carbazol und Biphenyl die Energie des T_1 Zustands auf 2.8 eV erhöht und gleichzeitig die Bildung von Exzimeren unterdrückt wird. Im

Gegensatz dazu sorgt eine interne Torsion durch sperrige Methylseitengruppen in pCDBP und mCDBP zwar zu der gewünschten Erhöhung des Triplett-niveaus auf bis zu 3.0 eV, allerdings neigen diese Verbindungen zur Bildung effizienzreduzierender Exzimer.

6.2.2 “Excimer Formation by Steric Twisting in Carbazole and Triphenylamine-Based Host

Materials”

Die in dieser Teilarbeit dargestellten Ergebnisse bauen auf den in Kapitel 7.1 gefundenen Resultaten auf und erweitern diese. Untersucht werden dabei die Einflüsse der intramolekularen Verdrehung in CBP-basierten Matrixmaterialien auf deren Triplettenergie und ihre Tendenz zur Bildung effizienzreduzierender Exzimer. Dabei werden Verbindungen untersucht, die durch eine spiro-Verbindung komplett planar angeordnet sind (Spiro-2CBP/Spiro-TAD), Moleküle die einen uneingeschränkten Rotationsfreiheitsgrad im Zentrum besitzen (pCBP/TAD) und Materialien, die durch sperrige Methylseitengruppen in einer orthogonalen Anordnung vorliegen (pCDBP/TDAD). Als Referenzmaterialien werden N-Phenyl-Carbazol (NPC) und Triphenylamin (TPA) untersucht. Die experimentellen Untersuchungen werden mit Hilfe computerbasierter Berechnungen ergänzt. Hierfür werden mittels DFT und TD-DFT Geometrieoptimierungen des S_0 Grundzustands sowie der relaxierten angeregten S_1 und T_1 Zustände durchgeführt und weiterhin die an den $S_0 - S_1$, $S_1 - S_0$ und $T_1 - S_0$ Übergängen beteiligten natürlichen Übergangsortbitale berechnet, um so Aufschluss über die Ladungsträgerverteilung zu erhalten.

Das untersuchte Materialsystem erstreckt sich über acht verschiedene Moleküle, wovon ein Teil bereits als kommerziell erhältliche Matrixmaterialien für phosphoreszierende organische Leuchtdioden Einzug in die industrielle Fertigung gefunden hat. Die Grundlage aller hier verwendeten Moleküle bilden die Referenzmaterialien NPC, das aus einem Carbazol und einem mit dem Stickstoff verbundenem Phenylring besteht und TPA, bei dem drei Phenylringe über jeweils über eine Einfachbindung mit einem zentralen Stickstoffatom verknüpft sind. Die acht untersuchten Moleküle lassen sich in zwei Gruppen zu je vier Verbindungen aufteilen, wobei ein Teil carbazolbasiert ist und der andere Teil Triphenylamin zur Grundlage hat.

Die Komponenten pCBP und TAD werden durch additive sperrige Methylseitengruppen am zentralen Biphenyl zu CDBP und TDAD erweitert. Diese zusätzlichen Seitengruppen erzeugen eine Drehung innerhalb des Moleküls, so dass die beiden Phenylringe im Kern orthogonal zueinander stehen, was in beiden Verbindungen eine Erhöhung des Triplettlevels auf 3.0 eV nach sich zieht. Verglichen mit pCBP entspricht diese Erhöhung 0.35 eV, beim Übergang von TAD zu TDAD sogar 0.60 eV. Als Gegenpart zu diesen verdrehten Komponenten werden die Komponenten Spiro-2CBP und Spiro-TAD untersucht, bei denen die zwei zentralen Phenylringe durch eine zusätzliche Verknüpfung planar angeordnet sind.

Messungen der CBP-basierten Derivate in Lösung zeigen, dass sich die Absorptions-, Fluoreszenz und Phosphoreszenzspektren in zwei Gruppen aufteilen lassen, wobei die CDBP Spektren in Form und Lage denen des Referenzmaterials NPC entsprechen und die Spiro-2CBP Spektren mit denen von pCBP übereinstimmen. Geometrieoptimierungen des Grundzustands mittels (TD)-DFT Rechnungen ergeben eine Verdrehung der zentralen Phenylringe von 90° , 39°

und 0° gegeneinander in CDBP, pCBP und Spiro-2CBP. Die orthogonale Anordnung in CDBP sorgt für eine elektronische Entkopplung der beiden Molekülhälften, weshalb die erhaltenen Spektren auch denen des Referenzmaterials NPC entsprechen, das wiederum eine Hälfte des CDBP darstellt.

Das *Absorptionsspektrum* von pCBP ist eine Überlagerung der Absorptionen seiner Bestandteile Carbazol und Biphenyl. Beide spektralen Signaturen sind erkennbar. Die Ähnlichkeit der *Fluoreszenzspektren* von pCBP und Spiro-2CBP lässt darauf schließen, dass pCBP nach der Anregung planarisiert und somit der geometrischen Anordnung des Spiro-2CBP entspricht. TD-DFT Rechnungen unterstützen dieses Ergebnis. In der Gasphase findet eine Planarisierung der beiden Phenylringe im zentralen Biphenyl von 39° auf 2° statt, wobei im pCBP ein Charge-Transfer-Charakter der Emission vorliegt, bei dem die Ladungsträgerdichte beim $S_1 - S_0$ Übergang vom zentralen Biphenyl hin zum äußeren Carbazol verschoben wird. Dieser Charge-Transfer-Charakter kann auch über Fluoreszenzmessungen von pCBP in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität nachgewiesen werden, da eine Änderung der Umgebung Einfluss auf das Emissionsspektrum der Probe besitzt.

Bei den durch zeitaufgelöste Photolumineszenz Messungen in tiefgekühlter Polystyrolmatrix erhaltenen Phosphoreszenzspektren lässt sich ebenfalls eine Übereinstimmung zwischen pCBP und Spiro-2CBP in Form und spektraler Lage erkennen. Da sich die jeweilige Phosphoreszenz energetisch und strukturell von der des NPC unterscheidet, liegt der Ursprung der Emission in beiden Molekülen im Biphenylkern. Auch in diesem Fall findet im pCBP eine Planarisierung nach der Anregung statt. Durch (TD-)DFT Rechnungen wird gezeigt, dass die Anregung in pCBP im Triplett auf dem zentralen Biphenyl lokalisiert ist.

Die Untersuchungen an den triphenylaminbasierten Materialien zeigen eine ähnliche Entwicklung wie die carbazolbasierten. Obwohl sich TPA und NPC nur durch eine C-C Bindung unterscheiden, zeigen weder Absorption noch Fluoreszenz von TPA in Lösung eine ausgeprägte Struktur. Das liegt an der Möglichkeit der Rotation der Phenylringe im TPA, die durch die zusätzliche Verbrückung im Carbazol nicht möglich ist. Der 0-0 Übergang der Phosphoreszenz liegt wie beim NPC bei etwa 3.0 eV. Die Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren des intern verdrehten TDAD stimmen bis auf eine minimale Rotverschiebung in Form und Lage mit denen des Referenzmoleküls TPA überein. Analog zu den in den carbazolbasierten Molekülen gefundenen Ergebnissen zeigen hier das komplett planare Spiro-TAD und TAD die gleichen spektralen Eigenschaften, wobei auch hier eine Planarisierung des TAD im angeregten Zustand stattfindet und die Emission vom Biphenylkern erfolgt. Die TD-DFT Rechnungen liefern einen 38° Winkel der Phenylringe gegeneinander im Grundzustand und einen 1.5° Winkel im relaxierten angeregten Zustand.

Um Informationen über die Auswirkungen der Verdrehung beziehungsweise der Planarisierung der Biphenyleinheit auf die Tendenz zur Exzimerbildung der Moleküle zu erhalten, werden rotationsbeschichtete Filme spektroskopisch untersucht und mit Filmen aus 2%iger Polystyrolmatrix verglichen. Die planaren Moleküle pCBP und TAD, bei denen die Phosphoreszenz aus dem zentralen Biphenyl stammt, zeigen im Film keine Exzimer. Ihr jeweiliges Spektrum stimmt mit dem in gefrorener Lösung (also mTHF Glas) erhaltenem überein. Im Gegensatz dazu neigen die verdrehten Komponenten CDBP und TDAD, deren beide molekulare Hälften

elektronisch entkoppelt sind und deren Emission von den äußeren Carbazolen stammt, stark zur Bildung von Exzimeren. Dies zeigt sich durch ein verbreitertes, strukturloses und im Vergleich zum Lösungsspektrum rotverschobenes Phosphoreszenzspektrum. Anders als erwartet, führt eine intramolekulare Verdrehung durch sperrige Seitengruppen nicht zu einer effektiven Unterdrückung von Exzimeren, sondern sorgt im Gegenteil für eine erhöhte Tendenz Exzimere zu bilden. Durch die Reduktion der Konjugation und der damit verbundenen Verschiebung der Ladungsträgerdichte auf die äußeren Carbazole in CDBP und TDAD können benachbarte NPC-beziehungsweise TPA-Einheiten miteinander interagieren und damit Exzimere ausbilden. In den planaren Molekülen Spiro-2CBP und Spiro-TAD bilden sich keine Exzimere, da die Ladungsträgerdichte im zentralen Biphenyl ist und die NPC-/TPA-Einheiten benachbarter Moleküle nicht miteinander wechselwirken können. Genauso verhält es sich auch in den im Grundzustand mit 39° beziehungsweise 38° moderat verdrehten Molekülen pCBP und TAD, die nach Anregung planarisieren und die Ladungsträgerdichte aufgrund der Konjugation im Kern lokalisiert ist.

6.2.3 “The influence of torsion on excimer formation in bipolar host materials for blue phosphorescent OLEDs”

In dieser Teilarbeit wurde eine detaillierte spektroskopische Untersuchung an den bipolaren Matrixmaterialien BPTRZ und MBPTRZ durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse wurden zusätzlich noch durch (TD-)DFT Rechnungen erweitert, indem durch die Berechnung von Natürlichen-Übergangs-Orbitalen (Natural Transition Orbitals, kurz NTOs) die Verteilung der Ladungsträgerdichte beim Übergang vom angeregten, relaxierten Singulett- und Triplettzustand zurück in den Grundzustand ermittelt werden konnte. Des Weiteren konnten über Geometrieoptimierungen Erkenntnisse über Winkel und räumliche Anordnungen der Moleküle im Grund- und relaxierten S_1 und T_1 Zustand gewonnen werden.

In der Emitterschicht einer effektiven organischen Leuchtdiode ist es wichtig einen ausbalancierten Ladungsträgertransport für Elektronen und Löcher zu gewährleisten. Besonders die höhere Mobilität der Löcher im Vergleich zu den Elektronen macht die Suche nach geeigneten Matrixmaterialien zu einem wichtigen Thema. Eine Möglichkeit für einen ausgeglichenen Transport zu sorgen, besteht darin, bipolare Matrix-Verbindungen zu synthetisieren, die aus zwei Teilen bestehen, einer elektron- und einer lochleitenden Einheit. Somit findet der Transport der Ladungsträger auf zwei verschiedenen Teilen des Moleküls statt. Die beiden in dieser Teilarbeit untersuchten Verbindungen BPTRZ und MBPTRZ setzen sich aus jeweils einem Carbazol und einem Triazin Teil zusammen, wobei das Carbazol als Lochleiter fungiert und das Triazin für den Transport der Elektronen sorgt. Beide Molekülteile sind über ein einfach verbundenes Biphenyl verknüpft, wobei im MBPTRZ noch eine zusätzliche Methylseitengruppe an jeden der beiden zentralen Phenylringe synthetisiert wurde, um so eine Drehung innerhalb des Moleküls zu induzieren.

Das Ziel der Veröffentlichung lag in der Untersuchung, inwieweit diese induzierte Torsion die Exzimerbildung in diesen bipolaren Materialien begünstigt. Anders als bei bisher untersuchten CBP-Derivaten handelt es sich bei BPTRZ und MBPTRZ um asymmetrische Moleküle, die durch

ihren Donor-Akzeptor-Aufbau dazu neigen Charge-Transfer-Zustände zu bilden. Durch diese geänderte elektronische Konfiguration im Vergleich zu symmetrischen CBP-Derivaten stellt sich die Frage, welchen Einfluss der CT-Charakter von BPTRZ und MBPTRZ auf die Bildung von Exzimeren besitzt. Für ein genaueres Verständnis der Prozesse und Einflüsse der einzelnen Moleküleinheiten wurden die beiden Modellkomponenten NTC und TTRZ herangezogen, die die beiden Hälften sowohl von BPTRZ als auch von MBPTRZ repräsentieren (vgl. Abbildung 19).

Die spektroskopischen Untersuchungen beinhalteten Absorptions-, Steady State- und zeitaufgelöste Emissionsmessungen. Für die zeitaufgelösten Messungen wurden die Proben in einem Kryostat mit flüssigem Stickstoff auf 77 K heruntergekühlt, um so die Phosphoreszenz der Verbindungen aufnehmen zu können. Für die Phosphoreszenzmessungen wurde zwischen Laseranregung und Aufnahme des Spektrums eine Verzögerungszeit von 10 ms eingefügt, um sicherzustellen, dass alle Fluoreszenz bereits abgeklungen ist. Nach der Verzögerungszeit wurde über eine Zeitspanne von 72 ms integriert. Um Aufschluss über die intrinsischen Eigenschaften der Moleküle zu erhalten, wurden Messungen an 0.3 mg/ml Lösung durchgeführt. In der dünnen Lösung können Wechselwirkungen der Moleküle, wie Exzimerbildung ausgeschlossen werden und die Messergebnisse demnach den separaten Molekülen zugeschrieben werden.

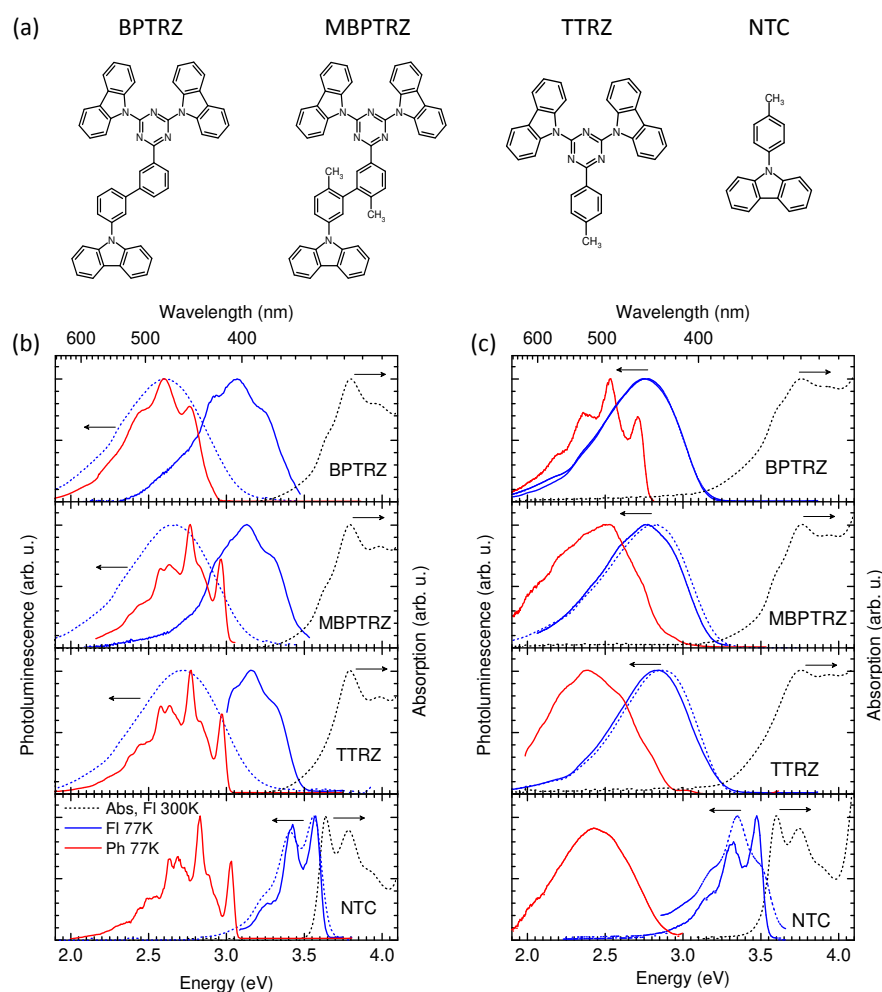


Abbildung 19: (a) Strukturformeln der untersuchten Verbindungen BPTRZ und MBPTRZ (linker Teil) und der Referenzkomponenten TTRZ und NTC. (b) Absorption (schwarz), Fluoreszenz (blau) und Phosphoreszenz (rot) der vier Verbindungen in 0.3 mg/ml mTHF Lösung, die gepunkteten Kurven stellen Messungen bei Raumtemperatur dar, die durchgezogenen Linien zeigen Messergebnisse aufgenommen bei 77 K.

Die Absorptionsspektren der bipolaren Matrix-Moleküle können als eine Superposition der Absorptionen der molekularen Einheiten NTC und TTRZ gesehen werden. Die beiden Molekülhälften sind also elektronisch entkoppelt. Durch eine Geometrieoptimierung mittels DFT Rechnung zeigt sich eine orthogonale Anordnung der beiden zentralen Phenylringe in MBPTRZ, was die Entkopplung erklärt. Im Falle von BPTRZ sind die Phenylringe im Grundzustand um 38° verdreht, was jedoch ausreicht, um die beiden Molekülteile elektronisch voneinander zu separieren. Die Phosphoreszenzspektren von BPTRZ und MBPTRZ unterscheiden sich in Form und spektraler Lage, die Emission stammt also aus verschiedenen Teilen des Moleküls. Ein Vergleich mit den Referenzverbindungen zeigt, dass die Phosphoreszenz zwischen MBPTRZ, TTRZ und NTC starke Ähnlichkeit aufweist, und lediglich eine geringe Blauverschiebung des NTC Phosphoreszenzspektrums im Vergleich zu MBPTRZ und TTRZ zu beobachten ist. Die Phosphoreszenz im NTC entspricht der des Carbazols, daher muss die Triplettmission in MBPTRZ und TTRZ auch von einem der Carbazole stammen. Im Gegensatz dazu stammt das Phosphoreszenzspektrum von BPTRZ vom zentralen Biphenyl.

Der CT-Charakters der Emission in beiden Molekülen kann über eine Messreihe in Lösungsmitteln verschiedener Polarität nachgewiesen werden. Dabei wird die Steady State Emission von BPTRZ und MBPTRZ bei Raumtemperatur in Cyclohexan, Toluol, Tetrahydrofuran und Acetonitril gemessen. Die Polarität der verwendeten Lösungsmittel wächst dabei stetig vom unpolaren Cyclohexan hin zum stark polaren Acetonitril. In beiden untersuchten Verbindungen zeigt sich eine Verbreiterung zusammen mit einer Rotverschiebung des Spektrums, was den starken Charge-Transfer Charakter des S_1 Zustands sowohl in MBPTRZ als auch in TTRZ bestätigt.

Für ein tieferes Verständnis werden die NTOs für den relaxierten S_1 und T_1 Zustand mittels TD-DFT berechnet. Der $S_1 - S_0$ Übergang besitzt in den drei Verbindungen BPTRZ, MBPTRZ und TTRZ einen ausgeprägten Charge-Transfer Charakter, bei dem sich die Ladungsträgerdichte vom Triazin und dessen benachbartem Phenylring beim Übergang auf eines der äußeren Triazin-Carbazole verschiebt. Diese Ergebnisse stimmen mit den experimentellen Beobachtungen überein und erklären die Abhängigkeit des Emissionsspektrums von der Polarität des Lösungsmittels. Die Berechnungen der NTOs für den $T_1 - S_0$ Übergang zeigen, dass die Ladungsträgerdichte hierbei auf ein und demselben Teil des Moleküls lokalisiert bleibt. Im Falle von BPTRZ findet der Übergang auf dem zentralen Biphenyl statt. Dies zeigt sich auch durch die Messung des Phosphoreszenzspektrums, das mit dem des Biphenyls in Form und spektraler Position übereinstimmt. Bei MBPTRZ und TTRZ ist das zentrale Biphenyl nicht am $T_1 - S_0$ Übergang beteiligt. In Übereinstimmung mit den Messergebnissen zeigen die TD-DFT Berechnungen, dass der Übergang komplett auf einem der Carbazole, die mit dem Triazin verknüpft sind, stattfindet. Die sperrigen Methylseitengruppen im MBPTRZ sorgen für eine orthogonale Anordnung der beiden zentralen Phenylringe im Grundzustand, die sowohl im angeregten Singulett- als auch Triplettzustand erhalten bleibt. Durch diese Reduktion der Konjugation findet sich keine Ladungsträgerdichte auf dem zentralen Biphenyl. Im Gegensatz dazu sind die zentralen Phenylringe in BPTRZ im Grund- und $S_1 -$ Zustand 38° gegeneinander verdreht. Diese Verdrehung reicht aus, um die Konjugation im Biphenyl zu unterbrechen. Im relaxierten T_1 Zustand planarisiert das Biphenyl nach der Anregung auf 1° , weswegen sich die Ladungsträgerdichte dort lokalisiert. Eine bemerkenswerte Erkenntnis ist, dass sich BPTRZ, MBPTRZ und TTRZ beim $S_1 - S_0$ Übergang komplett analog verhalten und, obwohl es sich um einen Charge-Transfer Übergang handelt, die NTC Einheit in BPTRZ und MBPTRZ keine Rolle beim Übergang spielt. Stattdessen findet eine

Ladungsträgerdichteverchiebung vom Triazin mit angrenzendem Phenyl hin zu einem der äußeren Carbazole statt.

Um den Einfluss des bipolaren Charakters der Verbindungen auf ihre Tendenz Exzimer zu bilden, wurden weiterhin Untersuchungen an rotationsbeschichteten Filme durchgeführt, wobei besonders Augenmerk auf die Phosphoreszenz gelegt wird (Abbildung 19). Genau wie in Lösung wurde diese wieder in flüssigem Stickstoff bei 77 K gemessen. Hierbei zeigt sich eine starke Korrelation zwischen den Molekülen MBPTRZ, TTRZ und NTC. Alle drei Verbindungen weisen ein unstrukturiertes und im Vergleich zur Lösungsmessung rotverschobenes Phosphoreszenzspektrum auf, das einem Exzimer zugeordnet wird. Dem gegenüber steht die Phosphoreszenz des BPTRZ, die sich in Form und spektraler Lage mit der in gefrorener Lösung deckt. Durch die planare Anordnung der BPTRZ Moleküle im angeregten, relaxierten T_1 Zustand erfolgt der Übergang vom Biphenyl, wodurch keine Exzimer gebildet werden können. Im Gegensatz dazu sorgt die erhöhte Ladungsträgerdichte auf den Carbazoleinheiten in MBPTRZ, TTRZ und NTC für eine starke Tendenz Exzimer zu bilden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untersuchten Moleküle BPTRZ und MBPTRZ ein hohes Triplettniveau von etwa 2.8 und 3.0 eV aufweisen. Weiterhin haben beide Moleküle einen bipolaren Charakter, der für effizienten und ausbalancierten Ladungsträgertransport in einer organischen phosphoreszierenden Leuchtdiode sorgen kann. Jedoch tendiert MBPTRZ durch eine intramolekulare Verdrehung und einer daraus resultierenden Verschiebung der Ladungsträgerdichte hin zu den äußeren Carbazolen in rotationsbeschichteten Filmen zur Exzimerbildung.

6.2.4 “Spectroscopic Study of Thiophene-Pyrrole-Containing S,N-Heteroheptacenes

Compared to Acenes and Phenacenes”

In dieser Teilarbeit wird eine detaillierte spektroskopische Studie an linearen Heteroheptacenen, die aus Thiophen- und Pyrroleinheiten aufgebaut sind, vorgestellt. Neben Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen liefern Messungen der Ramanspektren zusammen mit (TD-)DFT Berechnungen einen tieferen Einblick in die zugrundeliegenden Kopplungen der elektronischen Übergänge an Schwingungen, welcher wiederum die Grundlage für eine detaillierte Franck-Condon Analyse bildet. Die hieraus erhaltenen Fitparameter geben ihrerseits Aufschluss über die elektronische Unordnung in den Systemen. Weiterhin kann über quantenchemische Rechnungen nachgewiesen werden, dass in zwei der vier Materialien durch die Thienopyrrol Endgruppen ein permanentes Dipolmoment vorhanden ist, welches bereits bei verdünnten Lösungen Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehr Molekülen forciert und nicht-emissive Vorläufer für Exzimer gebildet werden. In konzentrierteren Lösungen lassen sich die Exzimer direkt über Photolumineszenz nachweisen (Abbildung 20). Weiterhin werden die vier Verbindungen aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu Acenen und [n]Phenacenen auf ihr Potential zum Singlet Fission hin untersucht.

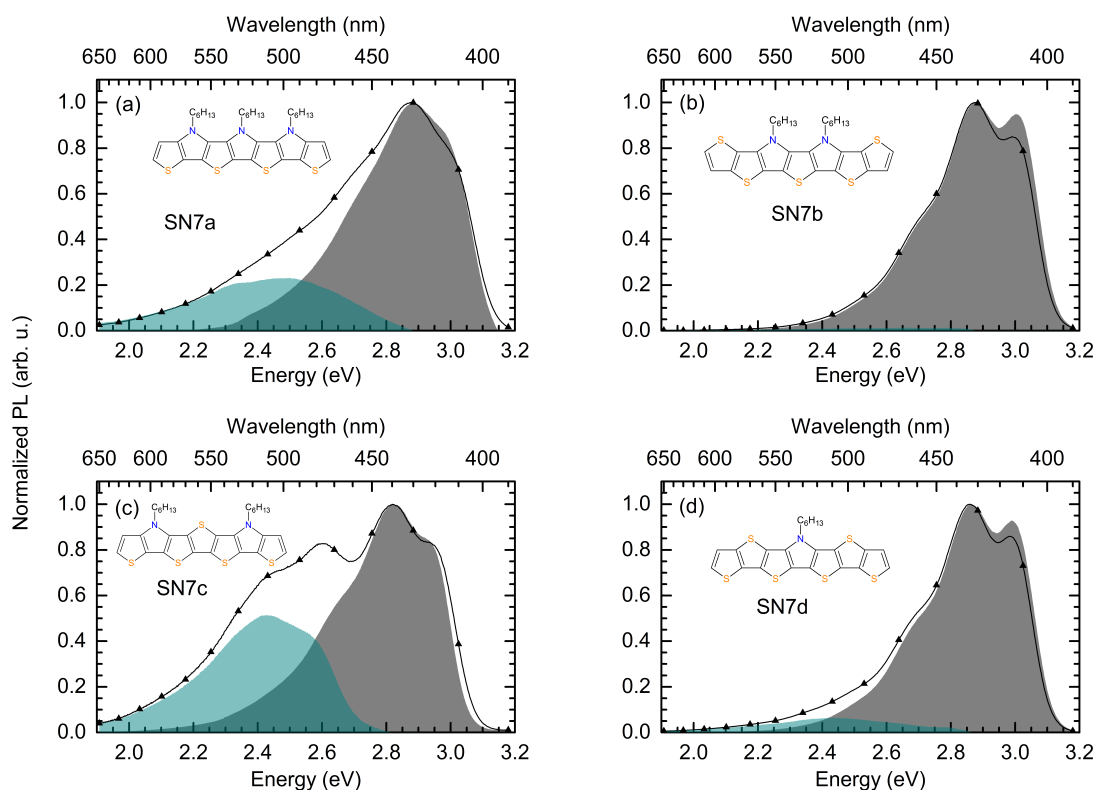


Abbildung 20: Steady State Emissionen der vier untersuchten Verbindungen SN7a (a), SN7b (b), SN7c (c) und SN7d (d) in 10^{-5} mol/l (grau) und 10^{-2} mol/l (schwarze Linie mit Dreiecken) sowie deren Differenzen (blau), die der Emission von Exzimeren zugeordnet werden. In den Abbildungen sind jeweils zusätzlich die Strukturformeln dargestellt.

Der Unterschied der vier untersuchten Materialien untereinander liegt einerseits im Verhältnis von Pyrrol- zu Thiopheneinheiten und andererseits in den Endgruppen der Moleküle (Abbildung 20). So besitzt SN7a drei Pyrrol- und vier Thiophenringe. In SN7b und SN7c beträgt das Verhältnis zwei zu fünf und in SN7d findet sich ein zentrales Pyrrol bei sechs Thiophenen. Ausschlaggebend für die spektroskopischen Unterschiede sind die Endgruppen der Moleküle. Während SN7a und SN7c Thienopyrrol-Endgruppen besitzen, werden SN7b und SN7d durch Thienothiophen abgeschlossen.

Durch die unterschiedlichen Endgruppen lassen sich geringfügige Änderungen im Absorptionsspektrum der Komponenten ausmachen. SN7a und SN7c zeigen ein geringeres Intensitätsverhältnis zwischen 0-0 und 0-1 Peak im Vergleich zu SN7b und SN7d. Des Weiteren weist ein größerer Stokes Shift in SN7a und SN7c auf eine höhere Reorganisationsenergie hin.

Die Unterschiede in den Endgruppen machen sich weiterhin deutlich in der Photolumineszenzquantenausbeute bemerkbar. Während die Thienothiophen Komponenten SN7b und SN7d Effizienzen im Bereich von 40% aufweisen, liegen die Thienopyrrol Moleküle bei lediglich 13% (SN7a) und 5% (SN7c) Quanteneffizienz. Zusammen mit den Lebensdauern der Photolumineszenz können aus der externen Quantenausbeute die radiative und nichtradiative

Zerfallsrate bestimmt werden. Es zeigt sich, dass die nichtstrahlende Rate in den weniger effizienten Komponenten SN7a und SN7c vier- bis sechsmal höher ist als in SN7b und SN7d. Des Weiteren sind die strahlenden Zerfallsraten in den effizienteren Molekülen etwa 15 bis 90% höher als in den weniger effizienten.

Eine mögliche Ursache der unterschiedlichen Quantenausbeuten können unterschiedliche Intersystem Crossing Raten sein, die als strahlungsloser Zerfallskanal fungieren. Jedoch kann über photoinduzierte Absorptionsmessungen der $T_1 - T_n$ Übergänge gezeigt werden, dass die Photolumineszenzquanteneffizienz nicht direkt an die Intersystem Crossing Rate gekoppelt ist, da alle vier Materialien vergleichbare PIA Signale zeigen. Unterschiede in der Intensität der Signale lassen sich auf die unterschiedliche Anzahl an Schwefelatomen zurückführen.

Eine weitere Möglichkeit der strahlungslosen Deaktivierung von optischen Anregungen und somit der Reduzierung der Quanteneffizienz kann die Kopplung an bestimmte Schwingungen sein. Um gegebenenfalls Unterschiede in den beteiligten Schwingungsmoden in den effizienten und weniger effizienten Verbindungen auszumachen, werden die Moleküle intensiv auf ihre molekularen Schwingungen untersucht. Die Kombination aus experimentellen Raman-Messungen und DFT Berechnungen der Schwingungsmoden in den vier Verbindungen liefert eine Übersicht über die Intensität und die Art der beteiligten molekularen Vibrationen. Durch diese Kenntnis ergibt eine Franck-Condon-Analyse detaillierte Informationen über die Kopplung der Schwingungsmoden an den elektronischen Übergang, also den Huang-Rhys-Parameter, und durch die Linienbreite der verwendeten Schwingungsmoden weiterhin auch die energetische Unordnung in den Systemen. So zeigt sich durch einen Franck-Condon Fit mit vier Moden, dass der Huang-Rhys Faktor die Reorganisationsenergie und damit die energetische Unordnung in den Molekülen mit Thienopyrrol Endgruppen etwa 10% größer ist als in SN7b und SN7d. Jedoch lassen sich zwischen den effizient und weniger effizient leuchtenden Molekülen keine markanten Unterschiede in den beteiligten Schwingungsmoden ausmachen, die die unterschiedlichen Quanteneffizienzen erklären können.

Die Photolumineszenzquantenausbeute der Materialien korreliert mit der molekularen Anordnung der Thiophen- und Pyrrolringe. Die beiden Verbindungen mit Thienothiophen Endgruppen (SN7b und SN7d) zeigen vergleichsweise höhere Quantenausbeuten als diejenigen, die mit Thienopyrrol abschließen. Sowohl Thiophen als auch Pyrrol besitzen ein nicht verschwindendes Dipolmoment, wobei dessen Orientierung in beiden Aromaten gegensätzlich ist. Im Falle von Pyrrol liegt das positive Ende des Dipols am Stickstoff, wohingegen im Thiophen das negative Ende am Heteroatom liegt. Durch die Verknüpfung der beiden aromatischen Verbindungen bei der sich die Heteroatome Stickstoff und Schwefel Gegenüber liegen (so wie es in der SN7 Reihe der Fall ist), bildet sich demnach ein endlicher Dipol in der Thienopyrroleinheit aus. Im Gegensatz dazu kompensieren sich die Dipole im Thienothiophen komplett und es liegt kein Netto Dipolmoment vor. Quantenchemische Rechnungen ergeben, dass das Dipolmoment im Thienopyrrol 2.6 Debye im Grund- und 2.9 Debye im angeregten Zustand beträgt.

Aufgrund ihres permanenten Dipolmoments wechselwirken die Moleküle in SN7a und SN7c stärker untereinander als es bei SN7b und SN7d der Fall ist. Diese Wechselwirkungen sorgen bereits in verdünnter Lösung für *nichtemissive* Vorläufer von Exzimeren, die jedoch mit steigender

Konzentration auch selbst schwache Emission zeigen. In konzentrierter 1.2×10^{-2} mol/l Lösung zeigt sich in der Photolumineszenz aller vier Verbindungen Exzimeremission, jedoch mit stark unterschiedlichem relativem Anteil (Abbildung 20). Während in den effizienteren Molekülen mit Thienothiophen Endgruppe der Exzimer Anteil bei lediglich 2% (SN7b) und 8% (SN7d) liegt, weisen die wenig effizienten Verbindungen mit Thienopyrrol Endgruppen 24% (SN7a) und 36% (SN7c) Exzimer-Anteil auf. Der große Anteil an Exzimeren in SN7a und SN7c kann auf Wechselwirkungen der Moleküle aufgrund ihres permanenten Dipolmoments zurückgeführt werden.

Somit lässt sich der vorherrschende Mechanismus, der zur Löschung der Fluoreszenz führt auf polaritätsbedingte Wechselwirkung zwischen Molekülen zurückführen. Aufgrund der Dipolmomente in den Molekülen SN7a und SN7c bilden sich bereits bei geringer Konzentration nichtemissive Vorstufen von Exzimeren aus, die als Löscher für die Fluoreszenz fungieren und somit auch die Photolumineszenzquantenausbeute reduzieren.

Der zweite Teil dieser Teilarbeit bezieht sich auf Singlet Fission. Da Derivate von linearen Acenen wie Pentacen, dessen äußere beiden Phenylringe durch Pyridin oder Pyrazin ersetzt wurden, strukturelle Ähnlichkeit mit den hier untersuchten Heteroheptacenen aufweisen und geeignete Materialien für Singlet Fission sind, werden die vier SN7 Moleküle auf ihre Eignung bezüglich Singlet Fission untersucht. Des Weiteren wird die energetische Differenz zwischen dem ersten angeregten Singulett (S_1) und Triplett (T_1) Zustand in Abhängigkeit der Moleküllänge anhand von Tri-, Penta- und Heptaheteroacenen bestimmt. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Vergleich mit linearen Acenen und [n]Phenacenen. [n]Phenacene unterscheiden sich von Heptacenen dahingehend, dass sie aus Sechs- anstelle von Fünfringen aufgebaut sind, wobei die Heteroatome der Heptacene jeweils durch eine Doppelbindung ersetzt werden. Der strukturelle Aufbau beider Klassen ist jedoch analog. Mit zunehmender Anzahl an Ringen handelt es sich bei [n]Phenacenen um Phenantren (3 Ringe), Chrysen (4 Ringe), Picen (5 Ringe) und Fulminen (6 Ringe).

Mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie an Lösungen bei 77 K lassen sich die Energien der Triplettzustände der SN7 Reihe bestimmen. Keines der Materialien genügt der Bedingung einer doppelten Singulettenergie verglichen mit der Energie des Triplets, da in allen vier Molekülen die Werte von $E(S_1)$ im Bereich von 3.0 ± 0.1 eV und die Werte von $E(T_1)$ im Bereich von 2.1 ± 0.05 eV liegen. Um Aufschluss über die Entwicklung der Singulett- und Triplettenergien von Thiophen-Pyrrol basierten Heteroacenen in Abhängigkeit der Kettenlänge zu erhalten, werden die S_1 und T_1 Energien der Derivate SN3 und SN5, die aus jeweils drei und fünf Ringen bestehen, gemessen. Die Werte werden gegen die inverse Anzahl an Doppelbindungen aufgetragen und mittels des gekoppelten Oszillatormodells gefittet, wodurch die Singulett- und Triplettenergien längerer Ketten extrapoliert werden können. Anhand dieses Fits zeigt sich, dass die Singlet Fission Bedingung $E(S_1) \geq 2 \times E(T_1)$ in Heteroacenen unabhängig von der Kettenlänge niemals erfüllt ist. Obwohl sich die beiden Energien mit zunehmender Kettenlänge annähern, bleibt im Grenzfall unendlich langer Ketten eine Differenz von 1.2 eV. Eine analoge Evolution zeigen auch die [n]Phenacene

Ein gänzlich anderes Verhalten lässt sich bei der Evolution der Singulett- und Triplettenergien linearer Acene beobachten. So lassen sich die Energien in Abhängigkeit der inversen Anzahl an Doppelbindungen nicht mit dem klassischen gekoppelten Oszillatormodell

fitten. Während $E(S_1)$ in Heteroacenen unabhängig von der Kettenlänge immer kleiner bleibt als $E(T_1)$, überschneiden sich die Kurven der Fits in Acenen bereits bei Anthracen. Weiterhin verschwindet die Lücke zwischen Singulett- und Triplettenergie im Grenzfall unendlich langer Ketten. Somit sind die Heteroatome in der SN7 Gruppe nicht ausschlaggebend für das zu hohe Triplett-Niveau. Vielmehr spielt ein biradikaler Charakter des angeregten Zustands, wie er in linearen Acenen vorherrscht, eine entscheidende Rolle.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reihe SN7a bis SN7d aufgrund der unterschiedlichen Anordnung von Pyrrol- und Thiopheneinheiten keine Unterschiede in Singulett- und Triplettenergie aufweist. Jedoch sorgen die unterschiedlichen Dipolmomente, die aufgrund der geänderten Endgruppen auftreten durch nichtemissive Exzimer Vorläufer für eine Reduzierung der Photolumineszenzquanteneffizienz und bei höherer Konzentration sogar zur Bildung von emissiven Exzimeren. Weiterhin zeigen die S,N-Heterotacene SN3, SN5, und SN7 in der Evolution ihrer Singulett- und Triplettenergien ein ähnliches Verhalten wie [n]Phenacene und nicht wie Acene. Durch einen Fit lässt sich zeigen, dass die doppelte T_1 Triplettenergie der Heteroheptacene, unabhängig von der Länge der Oligomere, niemals kleiner wird als die Energie des ersten angeregten Singuletts S_1 , weshalb die S,N-Heterotacene nicht für Singlet Fission geeignet sind.

6.2.5 “Interplay of localized pyrene chromophores and π -conjugation in novel poly(2,7-pyrene) ladder polymers”

In dieser Teilarbeit werden die Syntheseroute und umfangreiche spektroskopische Ergebnisse an zwei neuartigen π -konjugierten Pyren-Leiterpolymeren Me-LPyP und Ph-LPyP dargelegt (Abbildung 21). Das Grundgerüst der Polymere entspricht dem poly(para-phenylen) Leiterpolymer MeLPPP, wobei in den hier untersuchten Derivaten Pyreneinheiten durch eine 2,7-Verknüpfung in das Polymerrückgrat inkorporiert wurden. MeLPPP ist ein π -konjugiertes Polymer, in dem miteinander verbundene Phenylringe durch zusätzlich verbrückte Bindungen in eine planare Anordnung gezwungen sind. Durch die hohe Ordnung des Systems zeigen MeLPPP und seine Derivate stark strukturierte und nahezu spiegelsymmetrische Absorptions- und Emissionsspektren. Weiterhin sorgen die fehlenden internen Rotationsfreiheitsgrade der Kettensegmente untereinander zu einer minimalen Reorganisationsenergie unter optischer Anregung und einer daraus folgenden sehr kleinen Stokes Verschiebung von etwa 20 meV.

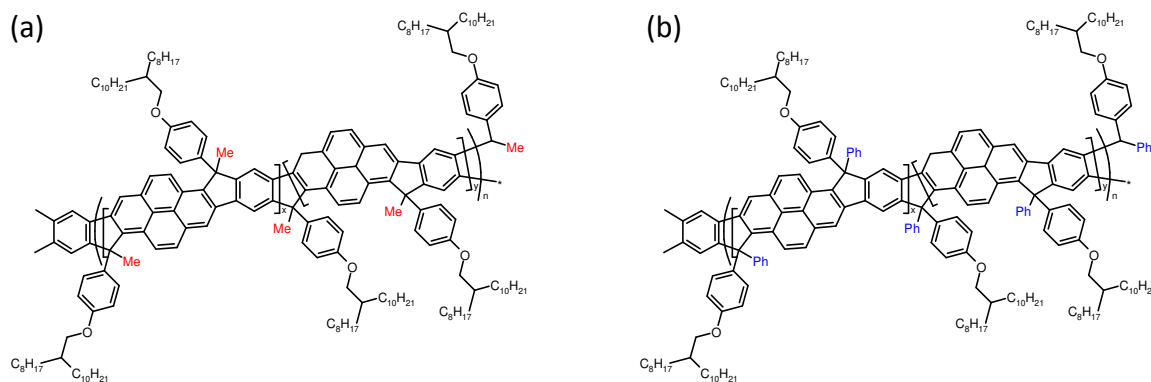


Abbildung 21: Strukturformeln der in dieser Teilarbeit untersuchten Pyren-substituierten Leiterpolymere (a) Me-LPyP und (b) Ph-LPyP

Bisherige Untersuchungen an Pyrenoligomeren, in denen die einzelnen Pyreneinheiten an den 2- und 7-Positionen über eine Einfachbindung verknüpft wurden, zeigten eine Lokalisierung der Wellenfunktionen auf jeweils nur ein Pyren. Es ergibt sich also eine Reihe elektronisch entkoppelter, aromatischer Wiederholeinheiten, da die Grenzorbitale an den Enden des Pyrens Knoten aufweisen. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu anderen Oligomeren und Polymeren wie Oligo(para-phenylen) oder Poly(p-phenylen-vinyl) bei denen sich die Wellenfunktionen über die Verknüpfung und damit über mehrere Wiederholeinheiten delokalisiert.

Im Fokus dieser Teilarbeit steht die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Pyreneinheiten und dem Polymerrückgrat auf Leiterpolymer-Basis in das sie inkorporiert sind. Neben der Syntheseroute wird eine ausführliche und detaillierte spektroskopische Untersuchung an den beiden Polymeren Ph-LPyP und Me-LPyP dargelegt und die Ergebnisse diskutiert. Um einerseits den Effekt der Planarisierung und andererseits die Auswirkungen der Pyreneinheiten auf die spektroskopischen Eigenschaften der Moleküle besser zu verstehen, werden die nicht-planarisierten chemischen Vorstufen-Polymere Ph(OH)-PyP und Me(OH)-PyP sowie das Monomer Py-PBin als auch das Leiterpolymer MeLPPP als Vergleich herangezogen. Die in dieser Teilarbeit gefundenen Ergebnisse zeigen eine Kombination der spektroskopischen Eigenschaften von elektronisch entkoppelten Pyreneinheiten als auch Signaturen des planaren, konjugierten MeLPPP Polymerrückgrats.

Im Lösungsabsorptionsspektrum des Py-PBin Monomers spiegelt sich das symmetriebedingte Verbot des $S_0 - S_1$ 0-0 Übergangs in molekularem Pyren wider. Im Gegensatz zum $S_0 - S_2$ Übergang, der einen molaren Extinktionskoeffizienten im Bereich von $5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ aufweist, ist der $S_0 - S_1$ Übergang nur sehr schwach ausgeprägt. Auch die Absorptionsspektren der nicht-planarisierten Vorstufen-Polymere Ph(OH)-PyP und Me(OH)-PyP gleichen bis auf eine geringe Rotverschiebung und etwas größere Linienbreite dem des Py-PBin Monomers.

Die durch Verbrückung der Pyrenphenyleneinheiten entstandenen, planaren Polymere Ph-LPyP und Me-LPyP unterscheiden sich hinsichtlich der Absorption in zwei wesentlichen

Punkten von den Vorstufen. Einerseits sind die Spektren um 0.3 eV rotverschoben, was für eine Delokalisation des S_1 Zustands spricht. Andererseits erhöht sich der Extinktionskoeffizient des $S_0 - S_1$ Übergang – das symmetrieebedingte Übergangsverbot der Pyreneinheiten wird also gelockert. Ein Vergleich mit MeLPPP zeigt, dass die 0-0 Übergänge der Pyren-Leiterpolymere und MeLPPP energetisch mit 2.78 eV zwar etwa gleich liegen, die Intensität der Übergänge von Ph-LPyP und Me-LPyP jedoch vier- bis fünfmal geringer ist als in MeLPPP. Dadurch lässt sich der 0-0 Übergang in den Pyren-Leiterpolymeren als Überlagerung zwischen Pyren und MeLPPP deuten, so dass der Übergang zwar erlaubt wird, jedoch wesentlich geringer ausgeprägt ist als in MeLPPP. In den Spektren sind weitere Peaks zu erkennen, die sich energetisch eindeutig den Obertönen des $S_0 - S_1$ und dem Grund- und den Obertönen des $S_0 - S_2$ Übergangs zuordnen lassen. Ihr Abstand entspricht jeweils 180 meV was einer effektiven Streckmode entspricht, wie sie für konjugierte Polymere typisch ist.

Zwei weitere Peaks, die energetisch keine vibronischen Replikate des $S_0 - S_1$ oder $S_0 - S_2$ Übergangs des MeLPPP sein können, liegen bei 3.05 und 3.23 eV. Da diese Positionen bis auf 50 meV denen des Pyren Monomers PyBin entsprechen, lassen sie sich dem 0-0 und dem 0-1 Übergang des auf den Pyreneinheiten lokalisierten $S_0 - S_1$ Übergangs zuordnen. Beim Wechsel von Lösung zu aufgeschleuderten Filmen ändern sich die Absorptionsspektren der Polymere nicht.

Der Vergleich des Steady State Emissionsspektrums des PyPBin Monomers mit den Pyren-Leiterpolymeren in Lösung zeigt eine Rotverschiebung um 0.4 eV, was für eine Delokalisation des S_1 Zustands spricht. Ein weiteres Indiz hierfür ist das Verhältnis der Intensitäten von 0-0 zu 0-1 Übergang, das sogar größer ist als in MeLPPP. Die Emissionsspektren gesponnener Filme verschieben sich verglichen mit denen in Lösung leicht ins Blaue, jedoch existiert im Bereich um 2.0 eV noch eine breite unstrukturierte Bande, die einem Exzimer zugeordnet werden kann, wobei die Bildung von Exzimeren ein pyrentypisches Merkmal darstellt. Die Intensität der Exzimer-Emission nimmt sukzessive mit sinkender Temperatur ab, da die thermische Energie des Systems nicht mehr ausreicht, um die geometrische Reorganisationsenergie, die nach der Anregung zur Bildung von Exzimeren nötig ist, aufzubringen.

Während in Filmen Exzimer gebildet werden, zeigt das Fluoreszenzspektrum einer 0.002 mg/ml Lösung beider Polymere keine wesentlichen Veränderungen mit sinkender Temperatur. Durch eine Franck-Condon-Analyse lässt sich die Emission der verdünnten Lösungen mit den für MeLPPP typischen Schwingungsmoden nachbilden, wobei die Standardabweichung, die ein Maß für die energetische Unordnung darstellt in Ph-LPyP und Me-LPyP mit 29 meV etwas größer ist als die 25 meV in MeLPPP. Bei Erhöhung der Konzentration auf 0.02 mg/ml und 2 mg/ml zeigen sich jedoch spektrale Veränderungen im Vergleich zur dünnen Lösung. So nimmt das Verhältnis der Intensitäten von 0-0 zu 0-1 Übergang ab, was ein Indiz für Aggregatbildung ist. Diese Annahme wird auch durch zeitaufgelöste Emissionsspektroskopie unterstützt, da sich die spektrale Form der Emission mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen Anregung der Probe und Aufnahme des Spektrums verändert. Der 0-0 Peak verschwindet und eine langlebige Spezies bleibt erhalten.

Weiterhin ergeben Lebenszeitmessungen, dass die Fluoreszenzlebensdauer (bestimmt als die Zeit nach der die ursprüngliche Intensität auf $1/e$ abgefallen ist) der Polymerlösungen mit steigender Konzentration länger wird. Während der Abfall des S_1 Zustands in verdünnter

0.002 mg/ml Lösung bei etwa 2.4 ns liegt, verlängert sich die Lebenszeit in 0.2 mg/ml Lösung auf 4.3 ns. Zu dieser Verlängerung tragen neben dem intrinsischen monomolekularen Abklingverhalten auch weitere Spezies, wie Dimere oder Aggregate mit längerer Lebenszeit, bei. Auch hier zeigt sich wieder die Mischung spektroskopischer Eigenschaften aus Pyren und MeLPPP, denn die intrinsische Lebensdauer der Pyren-Leiterpolymere ist zwar einerseits etwa eine Größenordnung länger als in MeLPPP, andererseits aber auch zwei Größenordnungen kürzer als in reinem Pyren.

Untersuchungen der Lebenszeit an Filmen der beiden Polymere zeigen keinen rein monoexponentiellen Abfall der Fluoreszenz, sondern additiv noch eine dispersive Komponente. Mittels Kohlrausch-Watts-Williams Darstellung lässt sich zeigen, dass die Photolumineszenz ab etwa 50 bis 100 ps dispersiv wird, wobei der Dispersionsparameter β etwa $1/2$ ist, was einem dreidimensionalen Förster-Energietransfer entspricht. Die Lebenszeit des $S_0 - S_1$ Übergangs beträgt also etwa 50 bis 100 ps, bevor Förster-Energietransfer auf benachbarte Ketten stattfindet. Im Film lassen sich also drei Bereiche ausmachen. Einerseits existieren wenig geordnete Polymerketten, die dadurch auch schwach an umliegende Moleküle gekoppelt sind. Von ihnen stammt die prompte Fluoreszenz, deren Intensität mit der intrinsischen Lebensdauer abnimmt. Andere Polymere mit höherem Ordnungsgrad und daher größerer intermolekularer Kopplung bilden Bereiche aus, deren spektroskopische Eigenschaften denen eines H-Typ Dimers oder Aggregats ähnlich sind. Hierfür spricht das Verschwinden des 0-0 Peaks zusammen mit einer Rotverschiebung mit zunehmender Zeit nach der Anregung. Diese Moleküle werden per Försterenergietransfer von den ungeordneten Polymeren bevölkert. Die energetisch am niedrigsten liegende Spezies im Film stellen Exzimerere dar. So wird die Emission im Ph-LPyP Film bereits nach 100 ps von einer breiten unstrukturierten Bande überlagert, die der Exzimeremission zugeordnet werden kann.

Erwartungsgemäß sollte die Inkorporation von Pyreneinheiten in ein π -konjugiertes Polymer Rückgrat, wobei die Pyreneinheiten durch zusätzliche Verbrückungen planar angeordnet sind, für ein durchkonjugiertes π -Elektronensystem sorgen. Dennoch zeigen alle an den Pyren-substituierten Leiterpolymeren Ph-LPyP und Me-LPyP gefundenen Ergebnisse eine Überlagerung der optischen und spektroskopischen Eigenschaften von reinem Pyren und dem methylsubstituierten Leiterpolymer MeLPPP. Diese Eigenschaften lassen sich durch eine Kombination aus auf einzelne Pyreneinheiten *lokalisierte* Zustände in Zusammenspiel mit einem ausgedehnten π -Elektronensystem, das über die kovalenten Bindungen der separaten Pyrene *delokalisiert* ist, beschreiben. So wird das symmetriebedingte $S_0 - S_1$ Übergangsverbot des Pyrens in den Molekülen zwar gelockert, die Oszillatorstärke ist jedoch weiterhin deutlich kleiner als in MeLPPP. Des Weiteren zeigt die Absorption im höher energetischen Bereich noch deutliche Signaturen der Pyren-Monomer Absorption. Auch die kürzere, beziehungsweise längere intrinsische Lebensdauer des S_1 Zustands lässt sich durch das Wechselspiel von auf den Pyreneinheiten lokalisierten und über das π -Elektronensystem ausgedehnten Zustände erklären. Daraus resultiert auch die, im Vergleich zum Pyren größere und im Vergleich zu MeLPPP kleinere Oszillatorstärke.

6.3 Eigene Beiträge

Diese Doktorarbeit besteht aus fünf veröffentlichten Teilarbeiten. Im Folgenden werden die eigenen Beiträge zu den Publikationen aufgelistet.

Kapitel 7.1

Diese Teilarbeit ist in *Philosophical Transactions of the Royal Society A* (373, 2015, 20140446) unter folgendem Titel veröffentlicht:

„Triplet energies and excimer formation in meta- and para-linked carbazolebiphenyl matrix materials“

von Sergey A. Bagnich, **Alexander Rudnick**, Pamela Schrögel, Peter Strohriegl, Anna Köhler

Ich habe zusammen mit Sergey Bagnich die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen durchgeführt, sowie bei der Auswertung und Interpretation der Daten mitgewirkt.

Kapitel 7.2

Diese Teilarbeit ist in *The Journal of Physical Chemistry C* (2015, 119 (5), 2380–2387) unter folgendem Titel veröffentlicht:

„Excimer Formation by Steric Twisting in Carbazole and Triphenylamine-Based Host Materials“

von Sergey A. Bagnich, Stavros Athanasopoulos, **Alexander Rudnick**, Pamela Schrögel, Irene Bauer, Neil C. Greenham, Peter Strohriegl, Anna Köhler

Ich habe die Messungen an den CBP basierten Materialien durchgeführt, ausgewertet und zusammen mit Sergey Bagnich interpretiert. Unter der Anleitung von Stavros Athanasopoulos habe ich DFT und TD-DFT Rechnungen durchgeführt und ausgewertet und Teile des Manuskripts geschrieben.

Kapitel 7.3

Diese Teilarbeit ist in *The Journal of Chemical Physics* (144, 214906, 2016) unter folgendem Titel veröffentlicht:

„The influence of torsion on excimer formation in bipolar host materials for blue phosphorescent OLEDs“

von **Alexander A. Rudnick**, Sergey Bagnich, Daniel Wagner, Stavros Athanasopoulos, Peter Strohriegl, Anna Köhler

Ich habe alle Messungen durchgeführt, ausgewertet und interpretiert. Weiterhin habe ich quantenchemische Rechnungen durchgeführt und diese mit Stavros Athanasopoulos ausgewertet und interpretiert. Darüber hinaus habe ich Teile des Manuskripts geschrieben.

Kapitel 7.4

Diese Teilarbeit ist in *The Journal of Physical Chemistry B* (2017, 121 (31), 7492–7501) unter folgendem Titel veröffentlicht:

„Spectroscopic Study of Thiophene-Pyrrole-Containing S,N-Heteroheptacenes Compared to Acenes and Phenacenes“

von **Alexander Rudnick**, Christoph Wetzel, Steffen Tscheuschner, Holger Schmalz, Astrid Vogt, Andreas Greiner, Heinz Bässler, Elena Mena-Osteritz, Peter Bäuerle, Anna Köhler

Ich habe die Absorptions- und Emissionsmessungen an den Proben durchgeführt, mittels TCSPC deren Photolumineszenzlebensdauer bestimmt, ihre Photolumineszenzquantenausbeute gemessen, die Berechnungen der Ramanspektren ausgeführt und Franck-Condon-Analysen an den Spektren durchgeführt. Meine Messdaten habe ich ausgewertet und mit Hilfe von Anna Köhler interpretiert. Zusammen mit Steffen Tscheuschner habe ich die photoinduzierten Absorptionsspektren aufgenommen, ausgewertet und interpretiert. Des Weiteren habe ich den überwiegenden Teil des Manuskripts geschrieben.

Kapitel 7.5

Diese Teilarbeit ist in *The Journal of Chemical Physics* (146, 2017, 174903) unter folgendem Titel veröffentlicht:

„Interplay of localized pyrene chromophores and π -conjugation in novel poly(2,7-pyrene) ladder polymers“

von **Alexander Rudnick**, Kim-Julia Kass, Eduard Preis, Ullrich Scherf, Heinz Bässler, Anna Köhler

Ich habe alle spektroskopischen Messungen durchgeführt und die Daten ausgewertet. Des Weiteren habe ich die Franck-Condon-Fits erstellt. Zusammen mit Heinz Bässler und Anna Köhler habe ich die Daten interpretiert und am Manuskript mitgearbeitet.

7 Publikationen

7.1 Triplet energies and excimer formation in meta- and para-linked carbazolebiphenyl matrix materials

Sergey A. Bagnich, **Alexander Rudnick**, Pamela Schrögel, Peter Strohriegl, Anna Köhler

Veröffentlicht in:

Philosophical Transactions of the Royal Society A **373**: 20140446

DOI: 10.1098/rsta.2014.0446



Research

Cite this article: Bagnich SA, Rudnick A, Schroegel P, Stroehriegl P, Köhler A. 2015 Triplet energies and excimer formation in *meta*- and *para*-linked carbazolebiphenyl matrix materials. *Phil. Trans. R. Soc. A* **373**: 20140446. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2014.0446>

Accepted: 23 March 2015

One contribution of 11 to a discussion meeting issue 'Organic semiconductor spintronics: utilizing triplet excitons in organic electronics'.

Subject Areas:

spectroscopy, physical chemistry, chemical physics

Keywords:

phosphorescent, organic light-emitting diodes, matrix material, blue electrophosphorescence, excimer, carbazole

Author for correspondence:

Anna Köhler
e-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de

Triplet energies and excimer formation in *meta*- and *para*-linked carbazolebiphenyl matrix materials

Sergey A. Bagnich^{1,3}, Alexander Rudnick^{1,3},
Pamela Schroegel², Peter Stroehriegl^{2,3}
and Anna Köhler^{1,3}

¹Experimental Physics II, Department of Physics, and

²Macromolecular Chemistry I, and ³Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

We present a spectroscopic investigation on the effect of changing the position where carbazole is attached to biphenyl in carbazolebiphenyl (CBP) on the triplet state energies and the propensity to excimer formation. For this, two CBP derivatives have been prepared with the carbazole moieties attached at the (*para*) 4- and 4'-positions (*p*CBP) and at the (*meta*) 3- and 3'-positions (*m*CBP) of the biphenyls. These compounds are compared to analogous *m*CDBP and *p*CDBP, i.e. two highly twisted carbazoledimethylbiphenyls, which have a high triplet energy at about 3.0 eV and tend to form triplet excimers in a neat film. This torsion in the structure is associated with localization of the excited state onto the carbazole moieties. We find that in *m*CBP and *p*CBP, excimer formation is prevented by localization of the triplet excited state onto the central moiety. As conjugation can continue from the central biphenyls into the nitrogen of the carbazole in the *para*-connected *p*CBP, emission involves mainly the benzidine. By contrast, the *meta*-linkage in *m*CBP limits conjugation to the central biphenyl. The associated shorter conjugation length is the reason for the higher triplet energy of 2.8 eV in *m*CBP compared with the 2.65 eV in *p*CBP.

1. Introduction

Modern phosphorescent organic light-emitting diodes (OLEDs) comprise several functional layers such as injection layers, transport layers, blocking layers and the emissive layer. Achieving good performance requires confining the recombination of charges to the light-emitting chromophore in the emissive layer while avoiding quenching of the thus created triplet excited state by other triplets or charges. A common approach to obtain this is to embed a low percentage of the triplet emitter into an optically inert matrix material that keeps the triplet emitters sufficiently separated and that ensures an appropriate transport of the charge carriers and excitation to the emitter [1–4]. A key requirement for these kinds of compounds is a triplet excited state (T_1) that is energetically higher in the matrix material than in the emitter to avoid back energy transfer. While this requirement is relatively easy to fulfil for red and green emitters, where the triplet levels are in the range 1.7–2.6 eV, this becomes more difficult for blue phosphorescent emitters with triplet levels of 2.7 eV and higher.

A class of materials that is widely used for this purpose is based on the carbazole moiety, such as 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (*p*CBP) and its derivatives [5–7]. While these compounds have been popular host materials for OLEDs for quite some time, the relation between their chemical structure, electronic structure and optoelectronic properties is being addressed only in current studies [8,9]. For example, Monkman and co-workers have addressed the propensity of carbazole-containing polymers (including poly(vinyl carbazole)) to form dimers, excimers or exciplexes in the triplet state [9,10]. We have recently addressed the issue of triplet excimer formation in the low molecular weight compounds *p*CBP and 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (*p*CDBP) (figure 1) [8]. The comparatively low-lying triplet T_1 state of *p*CBP with a 0–0 energy at about 2.65 eV (468 nm) can be increased to a desirable high value of 3.0 eV (413 nm) in *p*CDBP by introducing torsion between the two central phenyl rings through attaching two sterically demanding CH_3 units [6,11]. However, this is accompanied by a higher tendency of *p*CDBP to form triplet excimers compared with *p*CBP. To understand this, we compared the absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of *p*CBP and *p*CDBP with the spectra of *N*-phenylcarbazole (NPC) (i.e. just half of *p*CBP) and with the spectra of a *p*CBP derivative where the two central phenyls are replaced by a spiro-unit (i.e. a *p*CBP with two central phenyls locked in a planar position). It turns out that the torsion introduced by the methyl groups in *p*CDBP localizes the excited triplet state onto the NPC unit. Carbazole, however, due to its extended planar π -system, is rather susceptible to form sandwich-type triplet excimers [12]. By contrast, the triplet excited state in *p*CBP is localized onto the central moiety, with no electron density on the outer carbazole units. Thus, *p*CBP simply cannot form a carbazole-based triplet excimer. This insight is further confirmed by quantum chemical calculations and it also applies to related compounds based on the triphenylamine moiety [8].

From this point of departure, we ask how the T_1 energy may be increased in this class of materials compared with *p*CBP without at the same time increasing the propensity to excimer formation. We show that when attaching the carbazole unit to the central biphenyl not in a *para*-position as in *p*CBP but instead in a *meta*-position to yield 3,3'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (*m*CBP; (figure 1), a higher T_1 energy results while confinement of the triplet excited state onto the central biphenyl efficiently prevents excimer formation. By contrast, when torsion is introduced by a methyl group as in 3,3'-bis(*N*-carbazolyl)-6,6'-dimethylbiphenyl (*m*CDBP), excited state localization onto the outer carbazoles results and excimer formation is recovered.

2. Experimental

*p*CBP, polystyrene (PS), tetrahydrofuran (THF) and hexane were obtained from Sigma-Aldrich. *p*CDBP was synthesized as described by Schrögel *et al.* [11]. The synthesis of *m*CBP and *m*CDBP is described in [7]. The structures of all molecules are presented in figure 1.

For measurements in solution, *p*CBP, *m*CBP, *p*CDBP and *m*CDBP were dissolved in mTHF or hexane at a concentration of 10^{-5} M. Films comprising 2 wt% of the materials under

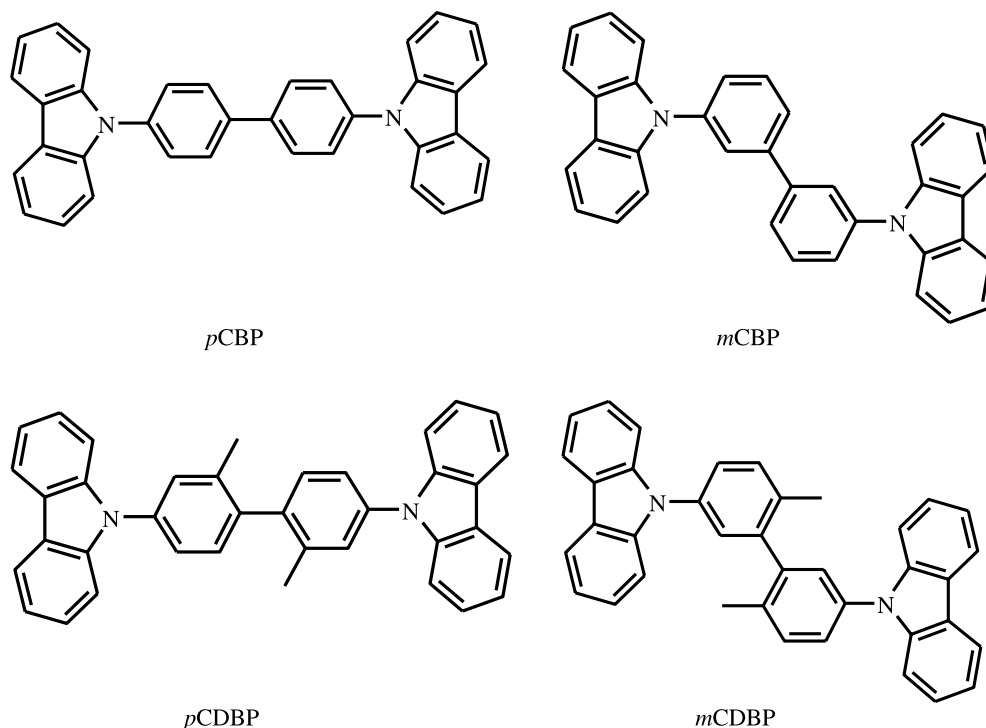


Figure 1. Chemical structures of the molecules used.

investigation in PS were prepared by spin-coating from THF solution. Absorption and fluorescence spectra were recorded using a Varian Cary 5000 spectrophotometer and a Jasco FP-8600 spectrofluorimeter, respectively. Phosphorescence at 77 K was measured using the gated detection facility of the liquid nitrogen cooling unit PMU-830 of the Jasco spectrofluorimeter. The detector unit was opened at a delay of 5 ms after excitation and the signal was acquired for 50 ms. The excitation wavelength for both fluorescence and phosphorescence was 320 nm.

3. Results and discussion

(a) Spectral properties of solutions

The aim of this study is to assess how the electronic structure changes when the position at which the carbazole moieties are attached to the central biphenyl is altered from a *para*- to a *meta*-position. Figure 2 displays the absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of the compounds under investigation obtained in mTHF solution. We shall first consider the two compounds where the methyl-substitution induces torsion between the two central phenyl rings, *pCDBP* and *mCDBP*. The spectra obtained for both, *pCDBP* and *mCDBP*, are identical to those of NPC [12,13], except that absorption and fluorescence are shifted slightly to lower energies by 10 meV. The small Stokes shift of 30 meV between absorption and emission and the well-resolved vibrational structure reflect the rigidity of the carbazole moiety. If we now consider the unsubstituted compounds, *pCBP* and *mCBP*, we observe the same resemblance to the NPC absorption and fluorescence for *mCBP*. By contrast, for *pCBP*, the 0–0 and 0–1 peaks of the $S_1 \leftarrow S_0$ absorption coincide with those of the other three compounds, yet the spectral weight of the 0–1 transition is increased and it merges into a shoulder at about 3.9 eV, previously associated with absorption involving the central biphenyl unit [7]. In this context of comparing *pCBP* and *mCBP*,

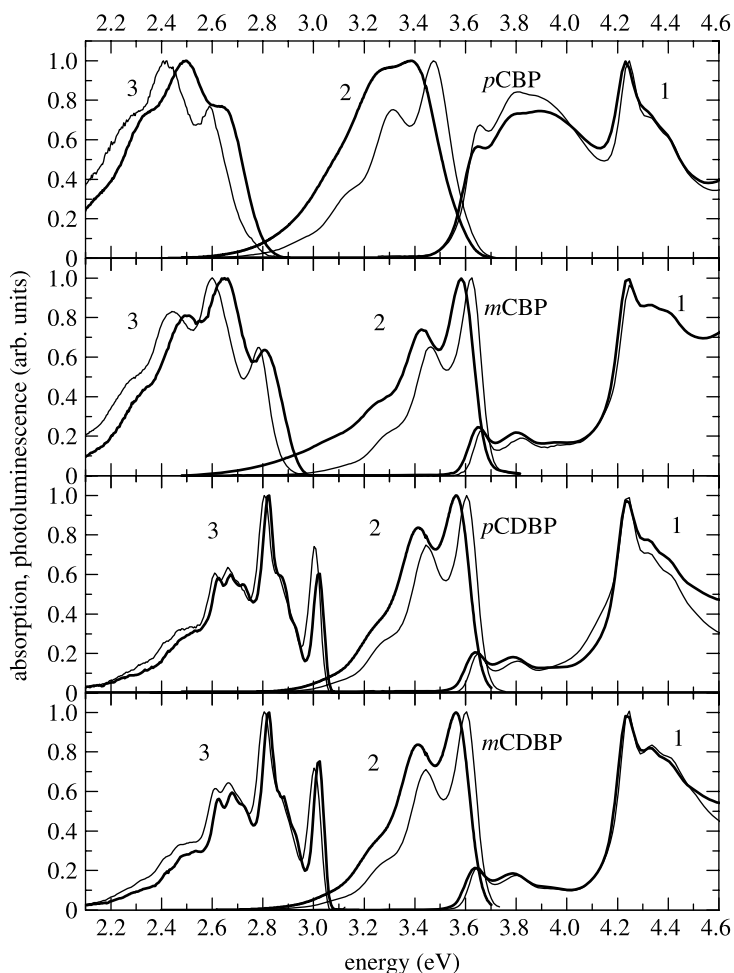


Figure 2. Absorption (1), fluorescence (2) and phosphorescence (3) of *p*CBP, *m*CBP, *p*CDBP and *m*CDBP. Absorption and fluorescence were measured in mTHF (thick line) and hexane (thin line) at room temperature (concentration $c = 10^{-5}$ M). Phosphorescence spectra were obtained at 77 K in mTHF (thick line) and in PS matrix (thin line) ($c = 2$ wt%). $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm.

it is necessary to be more specific on this point. Biphenyl itself does not absorb in this spectral range [14], yet the absorption of the biphenyl derivative benzidine (diaminobiphenyl) correlates well with this spectral feature [15]. In a similar way, the fluorescence of *p*CBP differs from that of the other three compounds under investigation. It is shifted to lower energies and has less structure. The phosphorescence spectra of *p*CBP and *m*CBP closely resemble each other in their spectral form, yet they differ strongly from those common to *p*CDBP, *m*CDBP and NPC. While the latter have the 0–0 peak of the T_1 state at 3.01 eV (412 nm), it is at 2.65 eV (486 nm) for *p*CBP, though at higher energy, namely at 2.81 eV (441 nm; 0–0 transition) for *m*CBP.

What insight can be obtained from the comparison of these spectra? The torsion angles between the two central phenyl rings in *p*CDBP, *m*CDBP, *p*CBP and *m*CBP in the ground state geometry are about 74° for the two CDBPs and 33–38° for the two CBPs [8,11,16]. Evidently, the close similarity of the two CDBP spectra with the NPC spectra results from poor electronic coupling between the two almost orthogonal central phenyl rings, so that each half of the molecule forms an electronically nearly isolated chromophore.

In a similar way, the presence of both carbazole and benzidine features in the absorption spectrum of *p*CBP suggests the electron density in the ground state to be delocalized over the whole molecule, while the energetic close resemblance of its fluorescence and phosphorescence to fluorescence [15] and phosphorescence [17] of benzidine implies that the electron density is localized only on the central benzidine core in the excited singlet and triplets states. In this case, the luminescence of *p*CBP should bear some charge transfer nature that makes it sensitive to a polarity of the solvent. This well-known solvent effect on fluorescence emission is associated with the dipolar rearrangement of the solvent shell in the excited state of the molecule [18,19]. As is seen from figure 2, distinct changes in both fluorescence and phosphorescence of *p*CBP can be observed when changing from the more polar mTHF to the non-polar hexane and to PS, quite in contrast to *p*CDBP and *m*CDBP. This clearly confirms that the emission in *p*CBP involves some degree of charge transfer from the inner benzidine moiety towards the outer carbazole units.

The situation is more complex for *m*CBP. As the absorption and fluorescence spectra of *m*CBP fully coincide with those of *p*CDBP, *m*CDBP and NPC, one can conclude that, for all four compounds (*m*CBP, *p*CDBP, *m*CDBP and NPC), the electron density in the ground state and singlet excited state S_1 is localized on the same chromophore, namely, on the carbazole unit. This is not the case for the triplet excited state T_1 in *m*CBP. The shape of the phosphorescence of *m*CBP is much closer to the spectrum of *p*CBP than to that of *p*CDBP or *m*CDBP, while its energetic position and vibrational structure coincide with the phosphorescence of biphenyl [14]. We therefore consider that in the triplet state of *m*CBP, the electron density is localized exactly on the biphenyl core of this molecule. Thus, the higher T_1 energy in *m*CBP compared with *p*CBP is a result of confining the excited state onto the two central phenyl rings by attaching the carbazole at the *meta*-positions. By contrast, when attaching the carbazole at the *para*-position, the conjugation of the two phenyl ring extends into the nitrogen, thus lowering the T_1 energy.

The statement that the lowest excited singlet and triplet states belong to different electronic configurations is supported by their different reaction to the solvent polarity. One can see from figure 2 that upon changing the polarity of the solvent, the fluorescence shows the same minor hypsochromic shift at the onset of the fluorescence as *p*CDBP and *m*CDBP while the phosphorescence displays the same larger bathochromic shift as the *p*CBP phosphorescence.

(b) Spectral properties of neat films

By comparison with the reference compound NPC, we were able to assess the spectral effects of increasing torsion between the two central phenyl rings and *para*- versus *meta*-linkage on the phosphorescence, fluorescence and absorption for the carbazole derivatives CBP/CDBP in liquid and solid solutions. The investigation of the luminescence properties of neat films allows us to find out how these structural changes influence the formation of excimers in these typical OLED host materials. Figure 3 presents absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of the neat films.

When comparing the data presented in figures 2 and 3, we see that changing the environment from the non-polar hexane solution to the neat film does not influence the absorption and fluorescence spectra except for a shift of the latter to lower energies on 190 meV for *p*CBP and on 140 meV for other molecules. This polarization effect is similar to solvatochromism and is well understood. The phosphorescence spectra of *p*CBP and *m*CBP evolve similarly. By contrast, the well-structured phosphorescence spectra of the strongly twisted derivatives *p*CDBP and *m*CDBP, with the 0–0 peak near 3.0 eV in PS, change strongly when films are made instead of solutions. They lose most of their vibrational structure and shift significantly to the red. For *p*CDBP, the broad emission centred around 2.5 eV had previously been shown to arise from triplet excimer emission [6]. Comparison with model carbazolophanes has shown that the triplet excimer can be attributed to a sandwich-type arrangement between two carbazole moieties [12]. Obviously, the broad phosphorescence of *m*CDBP film can be attributed to the same mechanism.

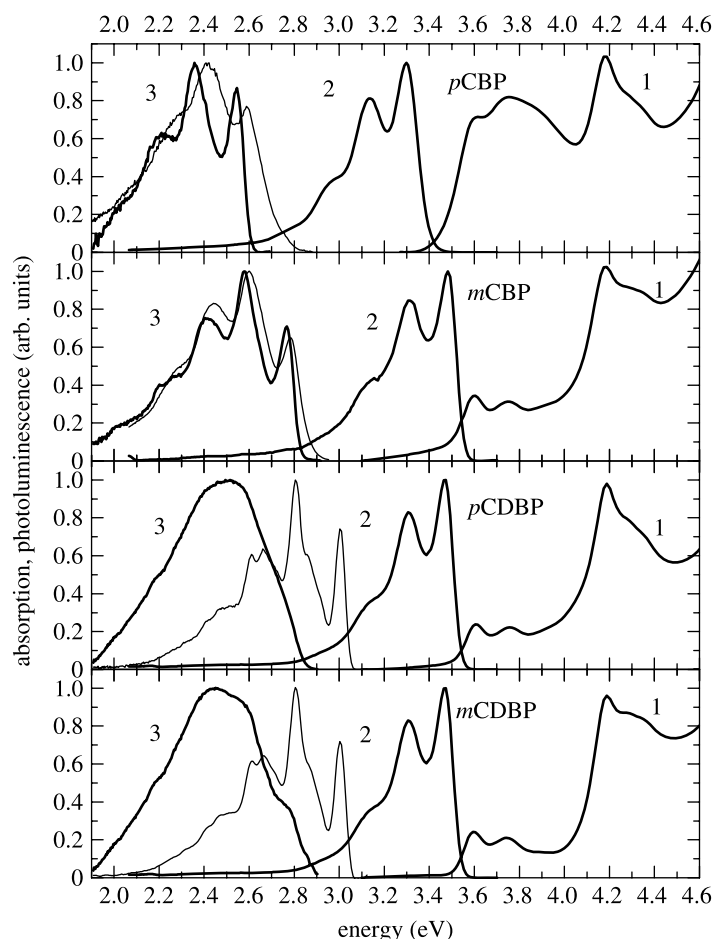


Figure 3. Absorption (1), fluorescence (2) and phosphorescence (3) of *p*CBP, *m*CBP, *p*CDBP, and *m*CDBP neat films (thick line). Absorption was measured at room temperature; fluorescence and phosphorescence at 77 K. Thin lines represent the phosphorescence spectra of 2% solid solution in PS. $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm.

4. Conclusion

On the basis of the spectroscopic data, we have obtained the following information. In the strongly twisted *p*CDBP and *m*CDBP, the fluorescence and phosphorescence are dominated by the individual properties of the NPC moiety. There is little coupling between the two halves of the molecule. While these twisted compounds have a high triplet T_1 energy around 3.0 eV associated with NPC, they also share the tendency of carbazole to form excimers in neat films. In contrast to this, the fluorescence and phosphorescence of *p*CBP are dominated by the properties of the central part of the molecule, that is, the benzidine moiety. The lack of electron density on the outer carbazole units prevents the formation of excimers in a neat film, yet the T_1 energy is as low as that in benzidine, i.e. 2.65 eV (468 nm). The spectroscopic findings on *p*CBP and *p*CDBP are further supported by quantum chemical calculations published elsewhere [8]. A way to increase the T_1 energy over that in *p*CBP while at the same time preventing spin triplet excimer formation is evident in *m*CBP. In the case of *m*CBP, fluorescence involves predominantly the carbazole moieties. By contrast, the phosphorescence originates only from the central core. Importantly, the usage of a *meta*-linkage in place of a *para*-connection to attach the carbazole largely prevents conjugation between the central biphenyl and the carbazole units. Thus, whereas in *p*CBP the phosphorescence is localized onto the benzidine unit, it is confined to merely the biphenyl in

*m*CBP. The shorter conjugated system in biphenyl compared with benzidine results in the higher T_1 energy of about 2.8 eV (443 nm) in *m*CBP. Analogous to *p*CBP, the localization of the triplet state onto the centre of the molecule and the concomitant lack of electron density on the outer carbazoles prevent the formation of triplet excimers in thin films.

Funding statement. A.K. and S.B. acknowledge support by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF project OLYMP). A.R. and P.S. are grateful for funding by the German Science Foundation (DFG) through the Research Training Group GRK 1640 ‘Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems’.

Author contributions. The idea to the synthesis of the compounds and to the study was conceived by P.S. P.S., A.K., S.B. and A.R. participated in the design of the study. P.S. synthesized the compounds. S.B. and A.R. carried out the fluorescence and phosphorescence measurements and analysed the data. The data were interpreted by S.B. and A.K. The manuscript was drafted by S.B. with input from A.R., P.S. and A.K. The work was coordinated and the manuscript was finally revised by A.K. All authors gave final approval for publication.

Conflict of interests. We do not have competing interests.

References

- Baldo MA, Thompson ME, Forrest SR. 2000 High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature* **403**, 750–753. (doi:10.1038/35001541)
- Wang ZB, Helander MG, Qiu J, Puzzo DP, Greiner MT, Liu ZW, Lu ZH. 2011 Highly simplified phosphorescent organic light emitting diode with >20% external quantum efficiency at >10 000 cd/m². *Appl. Phys. Lett.* **98**, 073310. (doi:10.1063/1.3532844)
- Okumoto K, Kanno H, Hamaa Y, Takahashi H, Shibata K. 2006 Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063504. (doi:10.1063/1.2266452)
- He SJ, Wang ZB, Wang DK, Jiang N, Lu ZH. 2013 Highly efficient blue fluorescent organic light-emitting diodes with a high emitter/host ratio. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 083301. (doi:10.1063/1.4819155)
- Dijken AV, Bastiaansen J, Kikken N, Langeveld B, Rothe C, Monkman A, Bach I, Stössel P, Brunner K. 2004 Carbazole compounds as host materials for triplet emitters in organic light-emitting diodes: polymer hosts for high-efficiency light-emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7718–7727. (doi:10.1021/ja049771j)
- Hoffmann ST, Schrögel P, Rothmann M, Albuquerque RQ, Strohrriegl P, Köhler A. 2011 Triplet excimer emission in a series of 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-2,2'-biphenyl derivatives. *J. Phys. Chem. B* **115**, 414–421. (doi:10.1021/jp107408e)
- Schrögel P, Langer N, Schildknecht C, Wagenblast G, Lennartz C, Strohrriegl P. 2011 Meta-linked CBP-derivatives as host materials for a blue iridium carbene complex. *Org. Electron.* **12**, 2047–2055. (doi:10.1016/j.orgel.2011.08.012)
- Bagnich SA, Athanasopoulos S, Rudnick A, Schroegel P, Bauer I, Greenham NC, Strohrriegl P, Köhler A. 2015 Excimer formation by steric twisting in carbazole and triphenylamine-based host materials. *J. Phys. Chem. C* **119**, 2380–2387. (doi:10.1021/jp512772j)
- Nobuyasu RS, Araujo KA, Cury LA, Jarrosson T, Serein-Spirau F, Lère-Porte JP, Dias FB, Monkman AP. 2013 Interfacial exciplex formation in bilayers of conjugated polymers. *J. Chem. Phys.* **139**, 164908. (doi:10.1063/1.4827097)
- Jankus V, Monkman AP. 2011 Is poly(vinylcarbazole) a good host for blue phosphorescent dopants in PLEDs? Dimer formation and their effects on the triplet energy level of poly(*N*-vinylcarbazole) and poly(*N*-ethyl-2-vinylcarbazole). *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3350–3356. (doi:10.1002/adfm.201100732)
- Schrögel P, Tomkeviciene A, Strohrriegl P, Hoffmann ST, Köhler A, Lennartz C. 2011 A series of CBP-derivatives as host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.* **21**, 2266–2273. (doi:10.1039/C0JM03321A)
- Tani K, Tohda Y, Takemura H, Ohkita H, Itoh S, Yamamoto M. 2001 Synthesis and photophysical properties of [3.3](3,9)carbazolophanes. *Chem. Commun.* 1914–1915. (doi:10.1039/b104101k)
- Benten H, Guo J, Ohkita H, Itoh S, Yamamoto M, Sakuramoto N, Hori K, Tohda Y, Tani K. 2007 Intramolecular singlet and triplet excimers of triply bridged [3.3.*n*](3,6,9)carbazolophanes. *J. Phys. Chem. B* **111**, 10 905–10 914. (doi:10.1021/jp0723214)

14. Lim EC, Li YH. 1970 Luminescence of biphenyl and geometry of the molecule in excited electronic states. *J. Chem. Phys.* **52**, 6416–6422. (doi:10.1063/1.1672958)
15. Azim SA. 1999 Photo-degradation and emission characteristics of benzidine in halomethane solvents. *Spectrochim. Acta A* **56**, 127–132. (doi:10.1016/S1386-1425(99)00124-9)
16. Yin J, Zhang S-L, Chen R-F, Ling Q-D, Huang W. 2010 Carbazole endcapped heterofluorenes as host materials: theoretical study of their structural, electronic, and optical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15 448–15 458. (doi:10.1039/c0cp00132e)
17. Naik DB, Dey GR, Kishore K, Moorthy PN. 1994 Triplet states of symmetrically disubstituted biphenyl derivatives. Triplet exciplex formation between benzophenone triplet and benzidine. *J. Photochem. Photobiol. A* **78**, 221–227. (doi:10.1016/1010-6030(93)03725-V)
18. Baur JW, Alexander Jr MD, Banach M, Denny LR, Reinhardt BA, Vaia RA, Fleitz PA, Kirkpatrick SM. 1999 Molecular environment effects on two-photon-absorbing heterocyclic chromophores. *Chem. Mater.* **11**, 2899–2906. (doi:10.1021/cm990258s)
19. Lakowicz JR. 1999 *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York, NY: Kluwer Academic/Plenum.

7.2 Excimer Formation by Steric Twisting in Carbazole and Triphenylamine-Based Host Materials

Sergey A. Bagnich, Stavros Athanasopoulos, **Alexander Rudnick**, Pamela Schrögel, Irene Bauer, Neil C. Greenham, Peter Strohriegl, Anna Köhler

Veröffentlicht in:

The Journal of Physical Chemistry C

DOI: 10.1021/jp512772j

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119 (5), 2380–2387

Copyright 2015 American Chemical Society

Excimer Formation by Steric Twisting in Carbazole and Triphenylamine-Based Host Materials

Sergey A. Bagnich,^{†,§} Stavros Athanasopoulos,^{||} Alexander Rudnick,^{†,§} Pamela Schroegel,^{‡,§} Irene Bauer,^{†,§} Neil C. Greenham,^{||} Peter Strohhriegel,^{‡,§} and Anna Köhler^{*,†,§}

[†]Experimental Physics II, Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

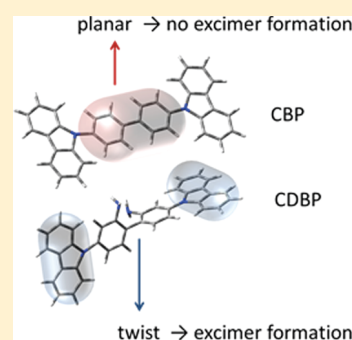
[‡]Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

[§]Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^{||}Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J. J. Thomson Avenue, Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

S Supporting Information

ABSTRACT: This paper presents a detailed spectroscopic investigation of luminescence properties of 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) and *N,N,N',N'*-tetraphenylbenzidine (TAD) in solutions and neat films. These compounds are compared to their derivatives CDBP and TDAD that contain methyl groups in the 2 and 2' position of the biphenyl core. We find that whereas steric twisting in CDBP and TDAD leads to a high triplet energy of about 3.0 and 3.1 eV, respectively, these compounds also tend to form triplet excimers in a neat film, in contrast to CBP and TAD. By comparison with *N*-phenylcarbazole (NPC) and triphenylamine (TPA), on which these compounds are based, as well as with the rigid spiro analogues to CBP and TAD we show that the reduced excimer formation in CBP and TAD can be attributed to a localization of the excitation onto the central biphenyl part of the molecule.



I. INTRODUCTION

The fabrication of organic light-emitting diodes (OLEDs) based on phosphorescence requires host materials with a triplet T_1 energy that is higher than that of the emitting phosphorescent dye. At the same time, the electron affinity needs to be high and the ionization potential low to facilitate charge injection. This implies a suitable singlet S_1 energy, and, in particular, a small S_1 – T_1 energy gap.^{1,2} These requirements are relatively easy to fulfill for hosts for red and green phosphors but difficult for blue phosphors with triplet energies up to about 2.8 eV. Examples of hosts suitable for green emitters include 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)biphenyl (CBP) and *N,N,N',N'*-tetraphenylbenzidine (TAD) with T_1 triplet state energies of 2.6 and 2.4 eV, respectively. Known host materials for blue emitters are also frequently based on carbazole or triphenylamine moieties.^{2–5} In derivatives with disrupted or reduced conjugation, the triplet energies can be raised to about 2.9–3.0 eV, thus rendering them suitable for blue-emitting phosphorescent dyes.^{3,4} Such materials include CDBP (4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl), metaCBP (3,3'-bis(9-carbazolyl)biphenyl), mCP (3,5-bis(9-carbazolyl)benzene), and the polymer poly(vinylcarbazole),^{6–15} all based on carbazole as chromophore. Similar triphenylamine-based derivatives are also employed in OLEDs.¹⁶

Despite the ubiquitous use of these materials, the spectroscopic understanding of their excited states is limited.^{1,3,17,18} Carbazole and triphenylamine-based hosts have a tendency to form excimers^{12,14} that may impact on

the performance of OLEDs.¹⁹ While excimer-formation in carbazole and triphenylamine is well-known,^{20,21} it is less clear why some of their derivatives are more susceptible to the formation of excimers than others.

To obtain a more thorough understanding of the electronic properties of carbazole- and triphenylamine-based host materials, we have investigated two systematic series (Figure 1) where the degree of coupling between two triphenylamine or carbazole chromophores is modified gradually. To this end, we have complemented CBP and TAD with a spiro-substituted derivative where the central two phenyl rings of the CBP are forced into planarity, and with a CH_3 -substituted derivative that increases the twist between the two central phenyl rings and so disrupts conjugation. Thus, the carbazole-based series consists of the *N*-phenylcarbazole (NPC) as reference compound, CDBP, CBP, and Spiro-2CBP, with electronic coupling between two NPC units increasing along the series. The analogous triphenylamine-based series is provided by comparing triphenylamine (TPA) with TDAD, TAD, and Spiro-TAD. Based on phosphorescence measurements supplemented by density-functional theory (DFT) calculations we find that an increase in planarity of the central biphenyl is associated with localization of the excitation there that efficiently prevents the formation of excimers. This is in contrast to the derivatives with CH_3 substitution on the 2- and 2'-position of the biphenyl unit,

Received: December 22, 2014

Published: January 9, 2015

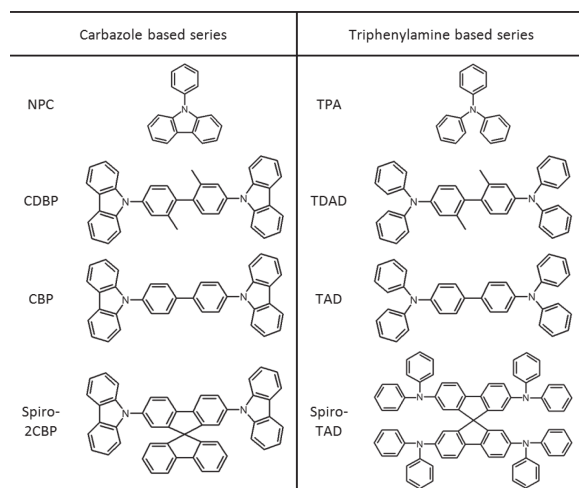


Figure 1. Chemical structures and abbreviations of the molecules used.

where the excitation localizes on the carbazole or triphenylamine moiety so that excimers are formed readily. Thus, in contrast to the common view,⁵ for the host materials based on *N*-phenylcarbazole and triphenylamine, introducing steric twisting increases the propensity to excimer formation.

II. EXPERIMENTAL SECTION

Materials. Triphenylamine (TPA), 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-diphenylamino)-9,9-spirobifluorene (Spiro-TAD), *N*-phenylcarbazole (NPC), 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-biphenyl (CBP), 2,7-bis(carbazol-9-yl)-9,9-spirobifluorene (Spiro-2CBP), polystyrene (PS), tetrahydrofuran (THF), hexane, and acetonitrile (ACN) were obtained from Sigma-Aldrich. TAD was supplied by Tokyo Chemical Industry CO., Ltd. 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (CDBP) was synthesized as described by Schrögel et al.¹¹ *N,N,N',N'*-(Tetraphenyl)-2,2'-dimethylbenzidine (TDAD) was synthesized according to the procedure described below. The structures of all molecules are presented in Figure 1.

Synthesis of *N,N,N',N'*-(Tetraphenyl)-2,2'-dimethylbenzidine (TDAD). 4,4'-Diodo-2,2'-dimethylbiphenyl (3.00 g, 6.7 mmol),¹¹ diphenylamine (2.60 g, 15.2 mmol), potassium carbonate (7.50 g, 54.4 mmol), copper powder (1.75 g, 27.6 mmol), and 18-crown-6 (1.41 g, 5.3 mmol) were refluxed in 50 mL of *o*-dichlorobenzene in an argon atmosphere for 96 h. Copper and inorganic salts were filtered off and the solvent was evaporated. Excess diphenylamine was removed with hot ethanol. Column chromatography on silica gel with hexane/DCM (2.5:1) as eluent yielded 1.65 g (48%) of the product as white solid. Further purification was carried out by zone sublimation. EI-MS *m/z*: 516 (100, *M*⁺), 258 (40, *M*2⁺). EI-MS *m/z*: 516 (100, *M*⁺), 258 (40, *M*2⁺). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.30–7.22 (m, 8H), 7.16–7.10 (m, 8H), 7.05–6.97 (m, 8H), 6.94–6.89 (m, 2H), 2.00 (s, 6H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 148.27, 146.81, 137.43, 136.25, 130.75, 129.51, 125.43, 124.50, 122.84, 121.55, 20.42.

Sample Preparation and Spectroscopic Measurements. The concentration of the compounds in the hexane solutions was 10^{−5} M. Films comprising 2 wt % of the materials under investigation in polystyrene (PS) were prepared by spin-coating from tetrahydrofuran (THF) solution. Absorption and fluorescence spectra were recorded on a Varian Cary 5000 spectrophotometer and a Jasco FP-8600 spectrofluorimeter,

respectively. Phosphorescence at 77 K was measured with a Jasco spectrofluorimeter equipped with a liquid nitrogen cooling unit (PMU-830).

Computational Methods. Density functional theory (DFT) calculations with the Coulomb attenuated CAM-B3LYP exchange-correlation functional and a split valence 6-31G* basis set were performed to obtain the optimized ground state geometry for the CBP, CDBP, TAD, and TDAD molecules without any symmetry constraints imposed. Vibrational frequency calculations were used to characterize the stationary points and no imaginary frequencies were found. Excited state energies for the singlet and triplet vertical transitions and optimized geometries for the *S*₁ and *T*₁ state were calculated with linear response time-dependent density functional theory (TD-DFT). A natural transition orbital analysis was used to visualize the excited state localization. Additionally ground state DFT calculations with a triplet multiplicity were used to compare with the geometry obtained at the TD-DFT level. All calculations were performed with the Gaussian 09 program²² and the Avogadro molecular editor was used to visualize the orbitals.²³

III. RESULTS AND DISCUSSION

Spectroscopy of Carbazole-Based Hosts. To obtain a deeper understanding on the impact of twisting, we shall first consider the carbazole-based series. Figure 2 displays the absorption and fluorescence spectra obtained in hexane solution along with the phosphorescence spectra measured in a polystyrene matrix at 77 K. The spectrum of the reference compound *N*-phenylcarbazole is fully consistent with those reported earlier for *N*-ethylcarbazole.^{24,25} The small Stokes'

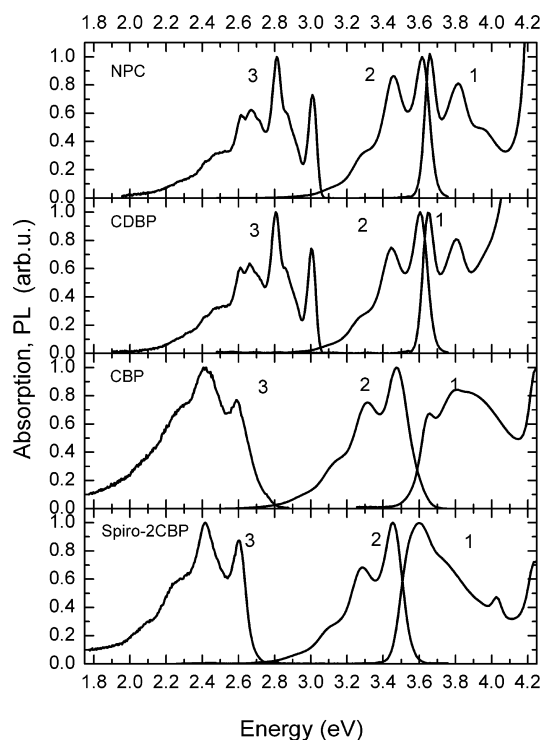


Figure 2. Absorption (1), fluorescence (2), and phosphorescence (3) of NPC, CDBP, CBP, and Spiro-2CBP. Absorption and fluorescence were measured in hexane at room temperature (concentration $c = 10^{-5}$ M). Phosphorescence spectra were obtained at 77 K in PS matrix ($c = 2$ wt %).

shift of 30 meV between absorption and emission and the well-resolved vibrational structure reflect the rigidity of the carbazole moiety. The spectra obtained for CDBP are identical with those of *N*-phenylcarbazole, except that absorption and fluorescence are shifted slightly to lower energies by 10 meV. In the CBP, the 0–0 and 0–1 peaks of the S_0 – S_1 absorption coincide with those in CDBP, yet the spectral weight of the 0–1 is increased and it merges into a shoulder at about 3.9 eV, previously associated with absorption involving the central biphenyl unit.¹¹ In contrast, the fluorescence of CBP is shifted strongly to lower energies compared to CDBP by 130 meV, and the Stokes' shift increases to 185 meV, all quantities measured from the 0–0 positions. The difference in the phosphorescence spectra is even more pronounced. While CDBP has the 0–0 peak of the T_1 state at 3.00 eV, it is about 410 meV lower, i.e. at 2.59 eV for CBP. In fact, the phosphorescence of CBP is in position and shape nearly identical with that of Spiro-2CBP, and also the fluorescence spectra differ by only 20 meV. The absorption of Spiro-2CBP resembles a broadened mirror image of the fluorescence. If one associates the peak at 3.55 eV with the 0–0 transition of the absorption of Spiro-2CBP, the Stokes' shift is reduced to about 150 meV in Spiro-2CBP, reflecting its more rigid nature compared to CBP, where the Stokes' shift is 180 meV.

What insight can be obtained from the comparison of these spectra? The torsion angles between the two central phenyl rings in CDPB, CBP, and Spiro-CBP in the ground state geometry are 82°, 33°, and about 0°, respectively.³¹ Evidently, the close similarity of the CDBP spectra with the NPC spectra results from poor electronic coupling between the two almost orthogonal central phenyl rings, so that each half of the molecule forms an electronically nearly isolated chromophore. In a similar way, the spectral and energetic proximity of the fluorescence and phosphorescence of the Spiro-2CBP with CBP suggests a nearly planar conformation of CBP after excitation. The coincidence of the 0–0 absorption peak in CBP with that in CDPB, yet of the 0–0 fluorescence peak in CBP with that in Spiro-2CBP and the concomitant large Stokes' shift further support this assignment. Thus, in CBP, absorption dominated by the *N*-phenylcarbazole unit and the twisted biphenyl is followed by geometric relaxation into a planar geometry akin to Spiro-2CBP, from which emission takes place. With this insight, the larger bathochromic shift of the phosphorescence compared to the fluorescence when going from CDBP to CBP can be understood. The moderate S_1 – T_1 gap in *N*-phenylcarbazole of 0.6 eV is usually attributed to admixtures of n – π^* transitions and associated reduced electron–hole wave function overlap in the excited states.²⁶ The much larger S_1 – T_1 gap of 0.9 eV in CBP and Spiro-2CBP indicates a stronger contribution of π – π^* transitions with concomitantly larger electron–hole wave function overlap in the planar geometry.

Spectroscopy of Triphenylamine-Based Hosts and Comparison to Carbazole-Based Hosts. It is interesting to consider whether the same electronic changes occur in triphenylamine-based host materials when the coupling between two adjacent units is reduced. Superficially, triphenylamine (TPA) differs from *N*-phenylcarbazole merely by the carbon–carbon-linkage that forces two phenyl rings into planarity, yet this leads to pronounced differences in the optical spectra as shown in Figure 3. The absorption of TPA has a weak feature in the absorption tail at about 3.7 eV followed by a strong broad peak at 4.13 eV. The unstructured

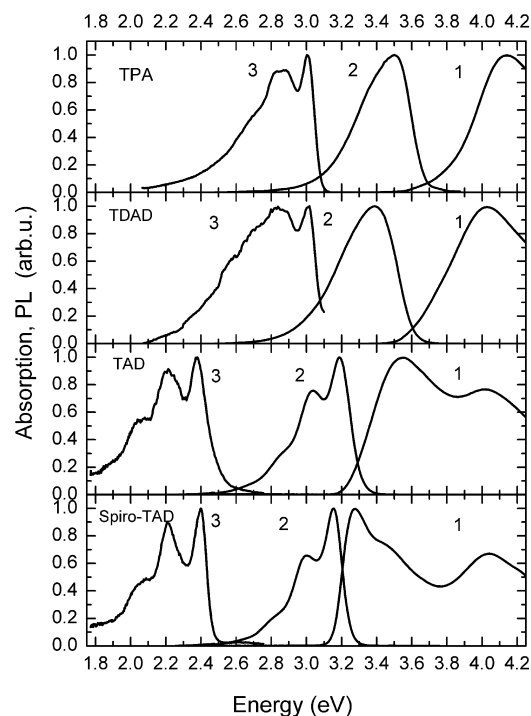


Figure 3. Absorption (1), fluorescence (2), and phosphorescence (3) of TPA, TDAD, TAD, and Spiro-TAD. Absorption and fluorescence were measured in hexane at room temperature ($c = 10^{-5}$ M). Phosphorescence spectra were obtained at 77 K in PS matrix ($c = 2$ wt %).

broad emission peaks at 3.5 eV. The phosphorescence, measured at 77 K in a polystyrene matrix, shows more vibrational structure and peaks at 3.0 eV. When moving from TPA to TDAD, we observe the same trend as seen for the transition from NPC to CDBP. That is, the phosphorescence spectrum remains identical in position, merely the absorption and fluorescence shift to lower energies by a small amount (10–20 meV), and the spectra largely retain their shape. Analogous to the changes occurring when going from CDBP to the more planar CBP, we observe clear spectral changes and shifts when going from TDAD to TAD. The fluorescence and phosphorescence shift by 200 and 631 meV to the red, respectively, and the vibrational structure is modified. The absorption also shows a strong redshift (477 meV). Also analogous to the transition from CBP to Spiro-2CBP, the fluorescence and phosphorescence spectra of TAD and Spiro-TAD are nearly identical in position and shape, and the absorption of Spiro-TAD is a broadened mirror image of the emission.

Evidently, the data for the triphenylamine derivatives can be interpreted analogously to those of the carbazole-based derivatives, i.e., joining two TPA units in a strongly twisted way as is the case for TDAD leads, unsurprisingly, to marginal electronic coupling between both halves of the molecule. Omitting the CH_3 groups in the central biphenyl as in TAD allows for geometric relaxation so that fluorescence and phosphorescence occur from the molecule with a planar geometry in the center as for Spiro-TAD. This is accompanied by a strong increase in S_1 – T_1 splitting to about 0.8 eV that indicates a dominant contribution of π – π^* transitions in TAD and Spiro-TAD,^{27,28} in contrast to the lower S_1 – T_1 splitting of 0.5 and 0.4 eV, respectively, in TPA and TDAD, that is

characteristic for strong admixtures of $n-\pi^*$ transitions.²⁶ This result is consistent with reports that the spectroscopic features measured for Spiro-TAD correspond to electronic transitions centered on the diaminofluorene moiety.^{29,30}

To facilitate the interpretation of these data, the spectra for the two limiting cases, the single chromophore, and the fully planarised linked bichromophore are compared in Figure 4.

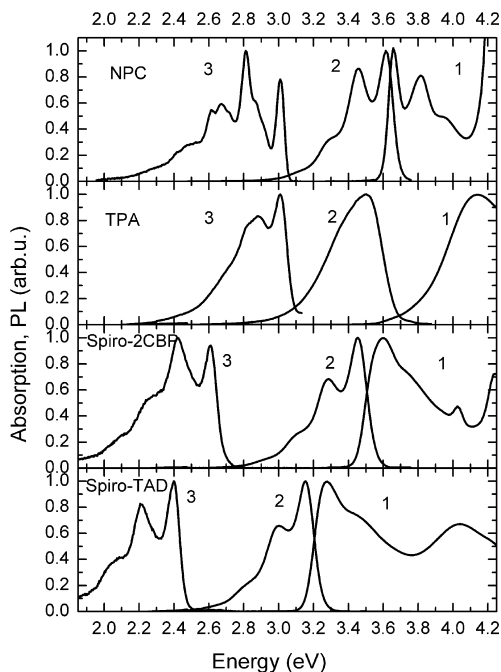


Figure 4. Absorption (1), fluorescence (2), and phosphorescence (3) of NPC, TPA, Spiro-2CBP, and Spiro-TAD. Absorption and fluorescence were measured in hexane at room temperature ($c = 10^{-5}$ M). Phosphorescence spectra were obtained at 77 K in PS matrix ($c = 2$ wt %).

The similarity between the spectra for the carbazole and triphenylamine based spiro-derivatives is striking. The fact that the choice of the outer group (triphenylamine or carbazole) has little effect on the spectral shapes confirms the notion that for the spiro-derivatives, the optical transitions originate largely from the diaminofluorene center. A noteworthy feature is the overall lower energy for the Spiro-TAD compared to Spiro-2CBP. Evidently, the flexibility of the two outer phenyl rings allows for some degree of conjugation through the amines that is not possible for the more rigid carbazole. We consider that this torsional degree of freedom is also the reason why the fluorescence of TPA is broadened and red-shifted compared to the well-structured NPC-fluorescence. The increased broadening is also manifested in the phosphorescence of TPA, though there is no further energy shift, which we attribute to the generally rather localized nature of the triplet excited state.³¹ We also assign the large Stokes' shift in TPA and the rather small Stokes' shift in NPC to the differences in the torsional degrees of freedom of the phenyl rings, as discussed by Gierschner et al.³²

Effect of Torsion on Excimer Formation. By comparison to the reference compounds NPC/Spiro-2CBP and TPA/Spiro-TPA, we were able to assess the spectral effects of increasing torsion between the two central phenyl rings on the phosphorescence, fluorescence, and absorption for the carbazole and triphenylamine derivatives CBP/CDBP and

TAD/TDAD in polystyrene *matrix* or hexane *solution*. This enables us to now consider the effect torsion has on the formation of excimers in the *neat films* of these typical OLED host materials. Figure 5 compares the 77 K phosphorescence

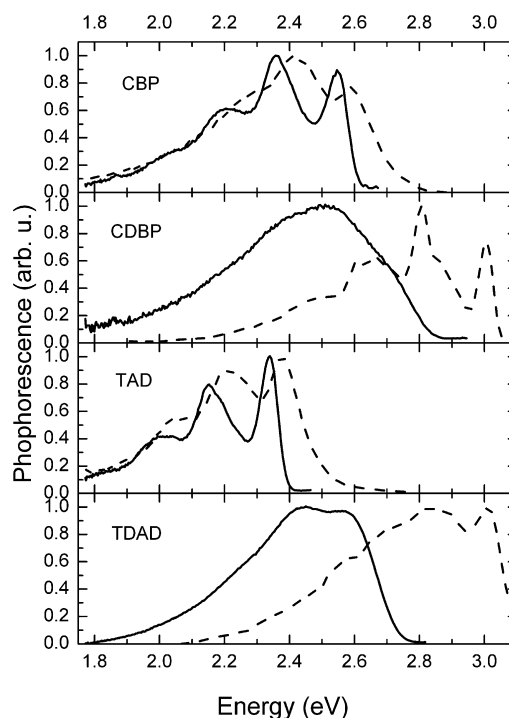


Figure 5. Phosphorescence spectra of films of CBP, CDBP, TAD, and TDAD measured at 77 K. Dashed lines represent the phosphorescence spectra of 2% solid solution in PS and solid lines refer to neat films.

spectra of CBP and CDBP obtained in neat films with those obtained in a polystyrene matrix. The same is also displayed for TAD and TDAD. For the two derivatives CBP and TAD, the neat film spectra exhibit a shift to lower energies by about 40 meV when going from polystyrene matrix to neat film. This polarization effect is similar to solvatochromism and is well understood. In contrast to CBP and TAD, the well-structured phosphorescence spectra of the strongly twisted derivatives CDBP and TDAD, with the 0–0 peak near 3.0 eV in polystyrene, lose most of their vibrational structure and shift significantly to the red.

For CDBP, the broad emission centered around 2.5 eV had previously been shown to arise from a superposition of a small contribution of monomer emission (0–0 at 3.0 eV) and a dominant contribution of excimer emission (centered at 2.5 eV).¹² Comparison with model carbazolophanes has shown that the excimer can be attributed to a sandwich-type arrangement between two carbazole moieties.²⁴ The propensity of carbazole to form excimers or dimers is well documented.^{33,34} The stronger tendency of CDBP to excimer formation compared to CBP is remarkable, given that CDBP is less prone to crystallization than CBP.¹¹

The similarity in spectral changes when going from TAD to the more twisted TDAD leads us to infer that the emission in neat films of TDAD may be attributed to a triphenylamine-based excimer. In fact, Burkhard and Jhon identified broad excimer emission from triphenylamine centered at 2.7 eV, suggesting that it arises by interaction of nitrogen atom with the aromatic rings of the neighboring molecule in close proximity.²¹

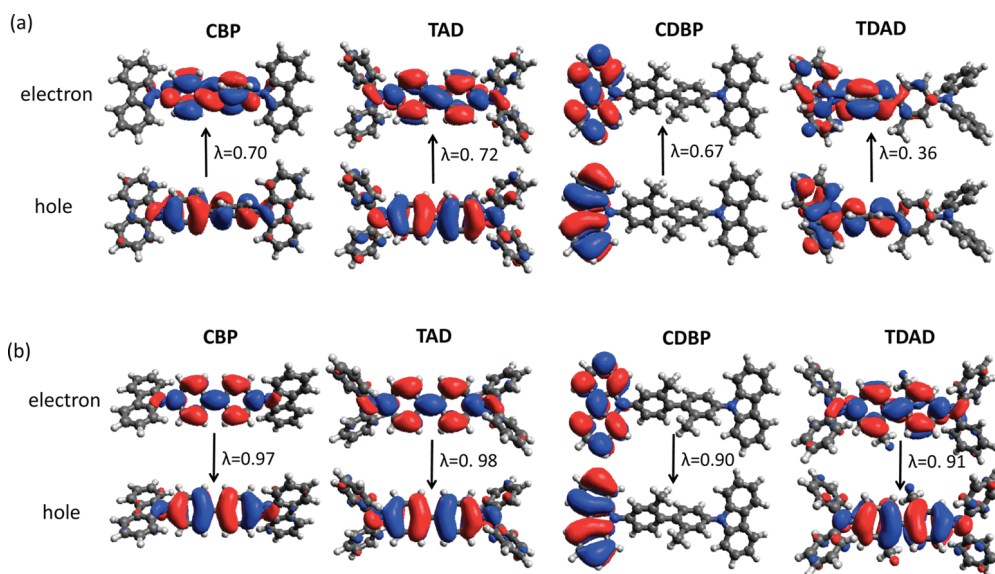


Figure 6. Dominant electron–hole pair natural transition orbitals (NTOs) of CBP, TAD, CDBP, and TDAD, for the triplet T_1 excited state, calculated by TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) (a) for the S_0 ground state geometry and (b) for the relaxed T_1 excited state geometry. The λ eigenvalues quantify the relevant contribution of the pair to the excitation. Additional NTO pairs are provided in the Supporting Information.

Thus, on the basis of the spectroscopic data we have obtained the following information. In the strongly twisted derivatives CDBP and TDAD, the fluorescence and phosphorescence is dominated by the individual properties of the outer *N*-phenylcarbazole and triphenylamine moieties. There is little coupling between two halves of the molecule. These twisted derivatives show excimer formation in neat films. In contrast, the fluorescence and phosphorescence of CBP and TAD is dominated by the properties of the planarized central part of the molecule, and these compounds do not show excimer formation in thin films.

DFT and TD-DFT Calculations. To gain a more comprehensive understanding, we calculated the excited states of CBP, CDBP, TAD, and TDAD in the gas phase using TD-DFT. The natural transition orbitals (NTO) method provides an elegant way of visualizing the localization of the excited state.³⁵ It builds on representing the excited state by a set of orbitals obtained by a singular value decomposition of the transition density matrix and allows for a simple electron–hole pair representation of the excitation. Figure 6 shows the NTOs for the vertical transition $S_0 \rightarrow T_1$, calculated using the ground state optimized geometry, and the $T_1 \rightarrow S_0$ transition, calculated at the T_1 TD-DFT optimized geometry. The dihedral angles at the ground state between the phenyl rings are 39° for CPB, 38° for TAD, 90° for CDPB, and 89° for TDAD. The comparison of the computational results obtained for the two geometries with the experimental results turns out to be informative. For CBP and TAD, the gas phase calculations predict a planarization after excitation. The dihedral angles of the central biphenyls reduce to 2° and 1.5° for CBP and TAD, respectively. A planarized excited state geometry is consistent with the experimentally observed similarity to the emission of the spiro-derivatives. Importantly, for both geometries the calculations suggest the triplet excited state is associated with a hole that is delocalized and an electron that is localized mainly onto the central biphenyl. This is fully consistent with the experimental finding that the fluorescence and phosphorescence of CBP and TAD are dominated by the properties of the planarized central part of the molecule. This is

also consistent with the strong dependence of the fluorescence of CBP and TAD on solvent polarity, in contrast to CDBP and TDAD (see the Supporting Information).

We now turn our attention to the strongly twisted compounds CDBP and TDAD that have the biphenyl rings in an orthogonal configuration in the S_0 ground state. For CDBP, interestingly, the excited state optimization, starting from the S_0 ground state geometry, leaves the biphenyl dihedral angle unaffected and the NTOs are similar to those of the ground state geometry, i.e. localized on the carbazole part. For TDAD, however, in the relaxed excited state geometry the molecular axis bends significantly to decrease the steric interaction between methyl groups and hydrogens and allow for a dihedral angle of 150° (measured relative to the *cis* conformation of the methyl groups). We will call this relaxed structure geometry A. The NTOs obtained for geometry A differ strongly from the NTOs obtained using the ground state geometry. Whereas for the ground state geometry the triplet excited state seems to involve transitions between only one of the triphenylamine unit, with minor involvement of the central phenyl unit of the other TPA, the calculations for the relaxed excited state geometry suggest transitions from the central biphenyl moiety to be dominant. Geometry A, however, does not agree with the spectroscopic observations. The spectroscopic data clearly indicate that the phosphorescence is dominated by the individual properties of the outer triphenylamine moieties. This is evident from the vibrational structure and energy in matrix films as well as from the propensity to excimer formation in neat films. Clearly, the conformation prevailing after excitation in the condensed phase is closer to the orthogonal singlet ground state geometry than to the fully relaxed, more planarized conformation derived by optimizing the T_1 excited state geometry at the TD-DFT level in the gas phase. Thus, it appears that in the condensed phase conformational changes of a molecule are more restricted than in the gas phase, in particular with respect to bending of the molecular axis. To explore the potential energy landscape of the TDAD T_1 excited state further, we optimized the geometry at the DFT level. This reveals that there is another energetically

favorable local minimum that allows for a torsion angle of 65° between the rings, which we call geometry B. On the basis of this structure, the NTOs shown in Figure 7 suggest a localization that resembles the NTOs obtained for the singlet ground state geometry.

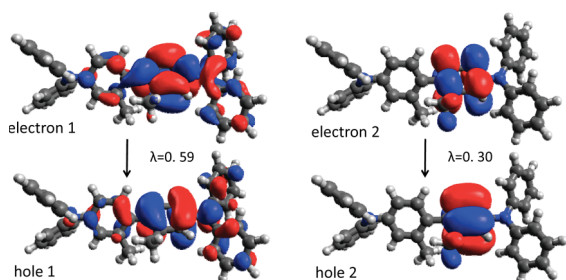


Figure 7. Natural transition orbitals (NTOs) of TDAD calculated using the T_1 geometry optimized at the DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) level with 65° torsion between the central biphenyl rings. λ gives the relevant contribution of the pair to the excitation.

To summarize the information we get by modeling the excited state structures, the following general observations can be made regarding the changes in geometry upon relaxation of the excited state for the four molecules studied here: (i) It is the central biphenyl part that accommodates most geometrical changes and controls the exciton localization. Indeed, the C–C bond length between the central phenyl rings decreases in the excited state when the torsion between the rings decreases, and the bond lengths between the central phenyl rings and the N atom in the triphenylamine or carbazole unit decrease. The bond lengths in the carbazole units and the two outer rings of the triphenylamine units remain almost identical with the ground state values. (ii) For TAD and TDAD both in the ground and excited state geometry the amine keeps a planar conformation, i.e. the three C–N–C bond torsions around each N remain at $\sim 120^\circ$ each (the N retains an sp^2 hybridization), therefore keeping the propeller structure of the TPA unit.³⁶ Further information on the geometries can be found in the Supporting Information where we collect all the relevant bond lengths and torsion angles in the ground state and excited state. We finally remark that a similar behavior regarding the role of the central phenyl rings has been reported in an early computational study of hole polaron relaxation in the TDP (*N,N'*,-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) molecule³⁷ while for the same molecule the singlet excited state has been characterized at the CIS³⁸ and TD-DFT³⁹ level. The triplet excited state of biphenyl has also been investigated with DFT⁴⁰ predicting a planarized excited state structure.

We now turn to comparing the triphenylamine-based compounds TAD and TDAD with their carbazole-based analogues CBP and CDBP. The experimental data have suggested there to be some higher degree of conjugation in the triphenylamine-based derivatives. This is further supported in the DFT calculations. For TAD, we observe the electron-NTO to extend through the nitrogen atom into the phenyl moieties, in contrast to CBP. Similarly, for TDAD some conjugation prevails through the nitrogen in contrast to CDBP. This applies to both ground and excited state geometries. For all molecules, the C–N bond lengths with the central phenyls are the same and the N has an sp^2 hybridization, yet in TAD and TDAD the two outer phenyl rings of the TPA unit can

adopt a torsion angle of only $38\text{--}40^\circ$ with respect to the central phenyl, whereas the rigid carbazole unit is placed at $50\text{--}55^\circ$ to the central phenyl.

IV. CONCLUSION

The spectroscopic investigations of CBP/CDBP and TAD/TDAD have the aim to clarify the stronger propensity to excimer formation that has been observed in CDBP and TDAD compared to CBP and TAD. In CDBP and TDAD the two phenyl rings of the central biphenyl are strongly twisted. Inducing steric twist in the biphenyl is a convenient means to obtain a high T_1 energy. The observation that such steric twisting induces excimer formation rather than preventing it, at first, counterintuitive.

By comparing these materials to the fully planar/fully disjointed reference compounds Spiro-2CBP/NPC and Spiro-TAD/TPA, we could ascertain that with increasing degree of torsion between the central biphenyls the excitation moves from being localized in the central part of the molecule toward the outer *N*-phenylcarbazole/triphenylamine part. This insight was gained on the basis of spectroscopic measurements and is further substantiated by quantum chemical calculations. While the localization of the excitation onto the outer *N*-phenylcarbazole/triphenylamine part in the more twisted compounds serves to increase the T_1 energies to the high values of 3.0/3.1 eV known for NPC/TPA, we suggest that the increased electron density on the outer *N*-phenylcarbazole/triphenylamine part is also the cause for the observed tendency of CDBP and TDAD to form excimers in neat films, while no such excimer formation seems to occur for CBP and TAD that lack electron density on the periphery of the molecule. Further work will be needed to clarify to what extent the propensity to excimer formation resulting from the steric twist in CDBP and TDAD also impacts on their performance as charge-transferring and matrix materials.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Figures showing the dominant electron–hole pair natural transition orbitals (NTOs), as well as bond lengths and dihedral angles, of CBP, TAD, CDBP, and TDAD, calculated with TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*), once on the basis of ground state optimized geometries for the $S_0 \rightarrow T_1$ transition, and once on the basis of optimized triplet T_1 geometries for the $T_1 \rightarrow S_0$ transition; further, bond lengths and dihedral angles of CBP, TAD, CDBP, and TDAD for the DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) optimized T_1 geometry are shown; the corresponding data are also given for the singlet transitions, i.e. figures showing the dominant electron-hole pair NTOs of CBP, TAD, CDBP, and TDAD for the $S_0 \rightarrow S_1$ transition, calculated with TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) on the basis of ground state optimized geometries and on the basis of S_1 optimized geometries; to address the charge-transfer character, the absorption and fluorescence spectra of CBP, CDBP, TAD, and TDAD in the nonpolar solvent hexane, the more polar solvent THF, and the strongly polar solvent acetonitrile are displayed. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge support from the Federal Ministry of Education and Research (BMBF) through the project “Trip-Q”, the German Science Foundation (DFG) through the Research and Training Group GRK 1640, and the UK Engineering and Physical Sciences Research Council (grant no. EP/G060738/1).

REFERENCES

- (1) Avilov, I.; Marsal, P.; Brédas, J.-L.; Beljonne, D. Quantum-Chemical Design of Host Materials for Full-Color Triplet Emission. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1624–1629.
- (2) Marsal, P.; Avilov, I.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Beljonne, D. Molecular Hosts for Triplet Emission in Light Emitting Diodes: A Quantum-Chemical Study. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 521–528.
- (3) Brunner, K.; van Dijken, A.; Borner, H.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Tuning the HOMO Level Without Influencing the Triplet Energy in Small Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035–6042.
- (4) van Dijken, A.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; Rothe, C.; Monkman, A. P.; Bach, I.; Stössel, P.; Brunner, K. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Polymer Hosts for High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7718–7727.
- (5) Sasabe, H.; Toyota, N.; Nakanishi, H.; Ishizaka, T.; Pu, Y.-J.; Kido, J. 3,3'-Bicarbazole-Based Host Materials for High-Efficiency Blue Phosphorescent OLEDs with Extremely Low Driving Voltage. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3212–3217.
- (6) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Phosphorescent Materials for Application to Organic Light Emitting Devices. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2095–2106.
- (7) Tokito, S.; Iijima, T.; Suzuri, Y.; Kita, H.; Tsuzuki, T.; Sato, F. Confinement of Triplet Energy on Phosphorescent Molecules for Highly-Efficient Organic Blue-Light-Emitting Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569–571.
- (8) Zhang, X.; Wei, F.; Liu, X.; Zhu, W.; Jiang, X.; Zhang, Z. Study on Energy Relation Between Blue and Red Emissive Layer of Organic Light-Emitting Diodes by Inserting Spacer Layer. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 7119–7123.
- (9) Goushi, K.; Kwong, R.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. Triplet Exciton Confinement and Unconfinement by Adjacent Hole-Transport Layers. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 7798–7802.
- (10) Tsuboi, T. Electronic States of Phosphorescent Molecules Ir(ppy)₃ and PtOEP Used in Organic Light Emitting Diodes. *J. Lumin.* **2006**, *119–120*, 288–292.
- (11) Schrögel, P.; Tomkeviciene, A.; Strohriegel, P.; Hoffmann, S. T.; Köhler, A.; Lennartz, C. A Series of CBP-Derivatives as Host Materials for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2266–2273.
- (12) Hoffmann, S. T.; Schrögel, P.; Rothmann, M.; Albuquerque, R. Q.; Strohriegel, P.; Köhler, A. Triplet Excimer Emission in a Series of 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-2,2'-biphenyl Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 414–421.
- (13) Strohriegel, P.; Wagner, D.; Schrögel, P.; Hoffmann, S.; Köhler, A.; Heinemeyer, U.; Münster, I.; Lennartz, C. Novel Host Materials for Blue Phosphorescent OLEDs. *Proc. SPIE* **2013**, *8829*, 882906.
- (14) Pina, J.; Seixas de Melo, J.; Burrows, H. D.; Monkman, A. P.; Navaratnam, S. On the Triplet State of Poly(N-Vinylcarbazole). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 441–445.
- (15) Jankus, V.; Winscom, C.; Monkman, A. P. The Photophysics of Singlet, Triplet, and Degradation Trap States in 4,4-N,N'-Dicarbazolyl-1,1'-Biphenyl. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 074501.
- (16) Sun, D.; Yang, Z.; Sun, X.; Li, H.; Ren, Z.; Liu, J.; Ma, D.; Yan, S. Synthesis of Triphenylamine Based Polysiloxane as a Blue Phosphorescent Host. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5046–5052.
- (17) Tsuboi, T.; Bansal, A. K.; Penzkofer, A. Fluorescence and Phosphorescence Behavior of TPD Doped and TPD Neat Films. *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 835–838.
- (18) Tsuboi, T.; Bansal, A. K.; Penzkofer, A. Temperature Dependence of Fluorescence and Phosphorescence of the Triphenylamine Dimer 3-Methyl-TPD. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 980–988.
- (19) Wee, K.-R.; Cho, Y.-J.; Jeong, S.; Kwon, S.; Lee, J.-D.; Suh, I.-H.; Kang, S. O. Carborane-Based Optoelectronically Active Organic Molecules: Wide Band Gap Host Materials for Blue Phosphorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17982–17990.
- (20) Burkhart, R. D.; Chakraborty, D. K. Binding-Energies of Triplet Excimers in Poly(N-Vinylcarbazole) Solid Films From Laser-Based Kinetic Spectroscopy Between 15-K and 55-K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4143–4147.
- (21) Burkhart, R. D.; Jhon, N.-I. Triplet Excimer Formation of Triphenylamine and Related Chromophores in Polystyrene Films. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7189–7196.
- (22) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.
- (23) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: an Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *J. Cheminform.* **2012**, *4*, 17.
- (24) Tani, K.; Tohda, Y.; Takemura, H.; Ohkita, H.; Itoh, S.; Yamamoto, M. Synthesis and Photophysical Properties of [3.3](3,9)-Carbazolophanes. *Chem. Commun.* **2001**, *19*, 1914–1915.
- (25) Benten, H.; Guo, J.; Ohkita, H.; Itoh, S.; Yamamoto, M.; Sakuramoto, N.; Hori, K.; Tohda, Y.; Tani, K. Intramolecular Singlet and Triplet Excimers of Triply Bridged [3.3.n](3,6,9)-Carbazolophanes. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10905–10914.
- (26) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, CA, 1991.
- (27) Zhang, N.; Hayer, A.; Al-Suti, M. K.; Al-Belushi, R. A.; Khan, M. S.; Köhler, A. The Effect of Delocalization on the Exchange Energy in Meta- and Para-Linked Pt-Containing Carbazole Polymers and Monomers. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244701.
- (28) Köhler, A.; Beljonne, D. The Singlet–Triplet Exchange Energy in Conjugated Polymers. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 11–18.
- (29) Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Hales, J. M.; Morales, A. R.; Przhonska, O. V.; Schafer, K. J. One- and Two-Photon Fluorescence Anisotropy of Selected Fluorene Derivatives. *J. Fluoresc.* **2005**, *15*, 3–11.
- (30) Jin, M.; Malval, J.-P.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Batat, P.; Jonusauskas, G. Photoinduced Intramolecular Electron Transfer in a 2,7-Diaminofluorene Chromophore Decorated With Two Benzophenone Subunits. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2622–2630.
- (31) Köhler, A.; Bässler, H. Triplet States in Organic Semiconductors. *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *66*, 71–109.
- (32) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173–191.
- (33) Klöpffer, W.; Fischer, D. Triplet Energy-Transfer in Solid-Solutions and films of Poly (Vinyl Carbazole). *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1973**, *40*, 43–56.
- (34) Jankus, V.; Monkman, A. P. Is Poly(Vinylcarbazole) a Good Host for Blue Phosphorescent Dopants in PLEDs? Dimer Formation and Their Effects on the Triplet Energy Level of Poly(N-Vinylcarbazole) and Poly(N-Ethyl-2-Vinylcarbazole). *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3350–3356.
- (35) Martin, R. L. Natural transition orbitals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4777.

(36) Sakanoue, K.; Motoda, M.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. A Molecular Orbital Study on the Hole Transport Property of Organic Amine Compounds. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5551–5556.

(37) Malagoli, M.; Bredas, J.-L. Density Functional theory Study of the Geometric Structure and Energetics of Triphenylamine-Based Hole-Transporting Molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13–17.

(38) Vragovic, I.; Calzado, E. M.; Garcia, M. A. D. The Structure and Energetics of TPD Ground and Excited States. *Chem. Phys.* **2007**, *332*, 48–54.

(39) Scholz, R.; Gisslén, L.; Himcinschi, C.; Vragović, I.; Calzado, E. M.; Louis, E.; Maroto, E. S. F.; Díaz-García, M. A. Asymmetry between Absorption and Photoluminescence Line Shapes of TPD: Spectroscopic Fingerprint of the Twisted Biphenyl Core. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 315–324.

(40) Lee, S. Y. Molecular Structure and Vibrational Spectra of Biphenyl in the Ground and the Lowest Triplet States. Density Functional Theory Study. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 93–98.

(41) Baur, J. W.; Alexander, M. D.; Banach, M.; Denny, L. R.; Reinhardt, B. A.; Vaia, R. A.; Fleitz, P. A.; Kirkpatrick, S. M. Molecular Environment Effects on Two-Photon-Absorbing Heterocyclic Chromophores. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2899–2906.

(42) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum Publisher: New York, NY, 1999.

(43) Belfield, K. D.; Bondarb, M. V.; Przhonskab, O. V.; Schafera, K. J.; Mourad, W. Spectral Properties of Several Fluorene Derivatives with Potential as Two-Photon Fluorescent Dyes. *J. Lumin.* **2002**, *97*, 141–146.

Supporting Information

Excimer Formation by Steric Twisting in Carbazole and Triphenylamine-Based Host Materials

Sergey A. Bagnich,^{1,3} Stavros Athanasopoulos,⁴ Alexander Rudnick,^{1,3} Pamela Schroegel,^{2,3} Irene Bauer,^{1,3} Neil C. Greenham,⁴ Peter Strohriegl^{2,3}, Anna Köhler*^{1,3}

1 Experimental Physics II, Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

2 Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

3 Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

4 Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J. J. Thomson Avenue, Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

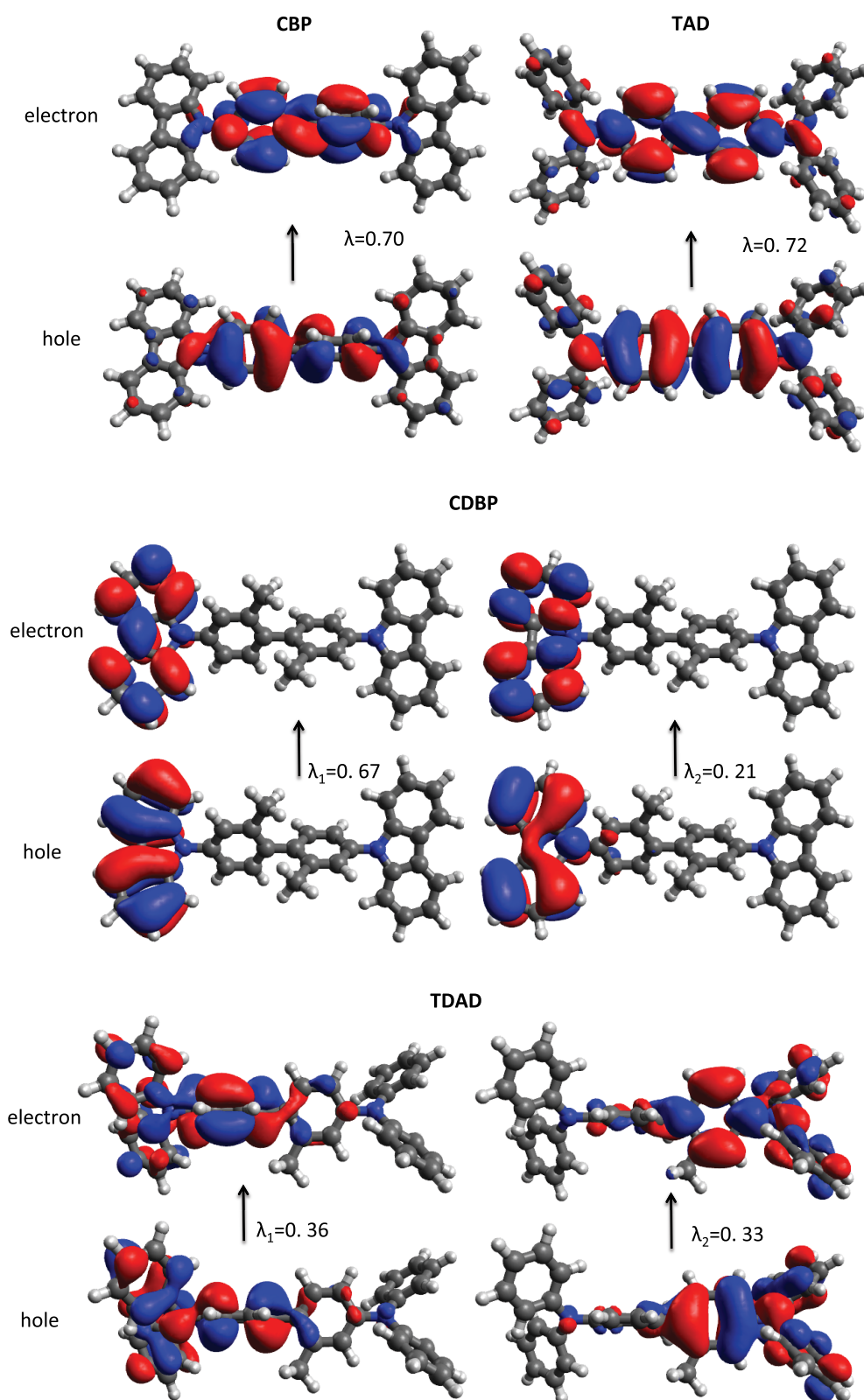


Figure S1. Dominant electron-hole pair natural transition orbitals (NTOs) of CBP, TAD, CDBP and TDAD, for the $S_0 \rightarrow T_1$ transition, calculated with TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) on the basis of ground state optimized geometries. The λ_i eigenvalues quantify the relevant contribution of the pair to the excitation.

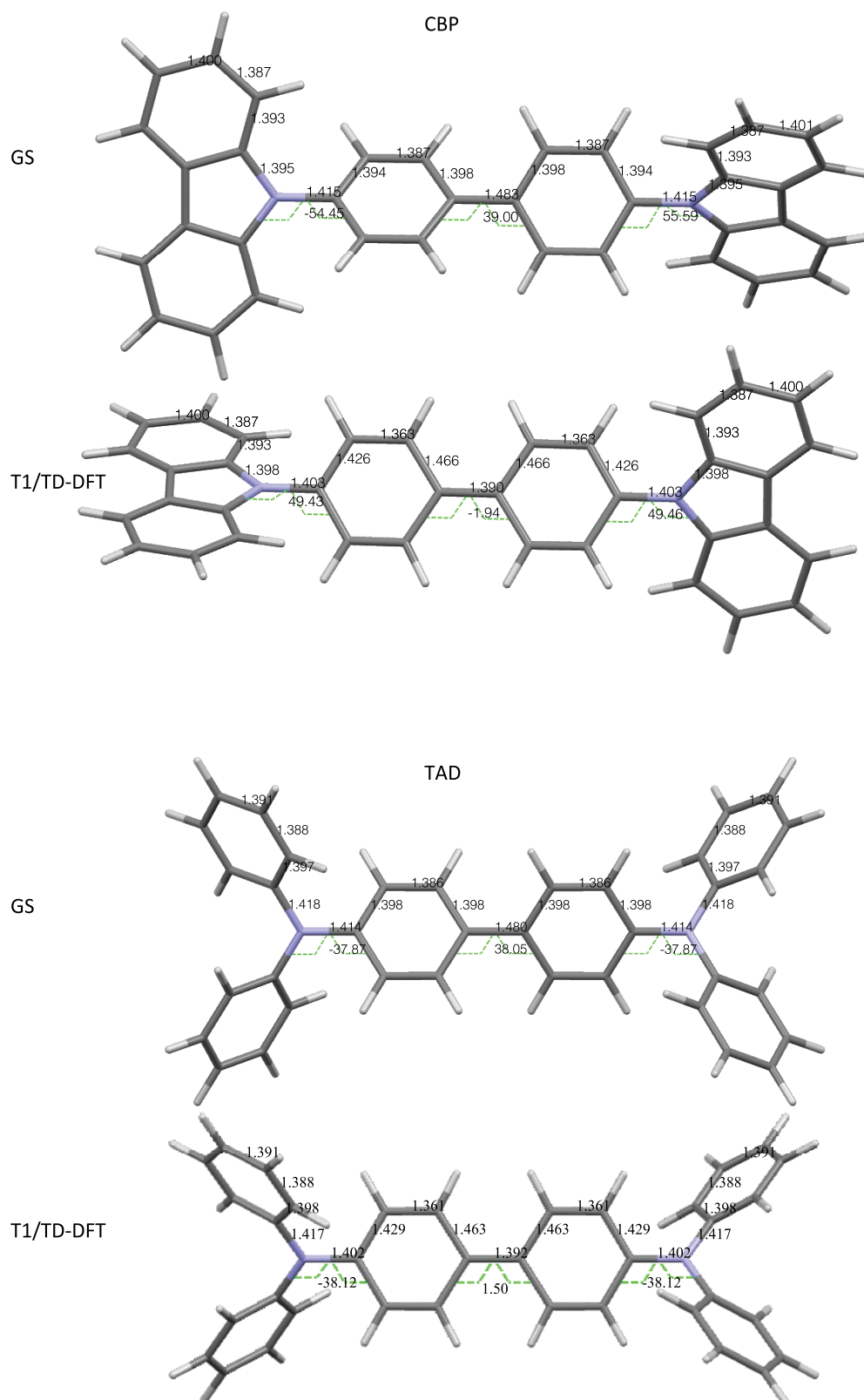


Figure S2. Bond lengths and dihedral angles of CBP and TAD for the DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) optimized ground state (GS) and the TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) optimized T₁ geometry.

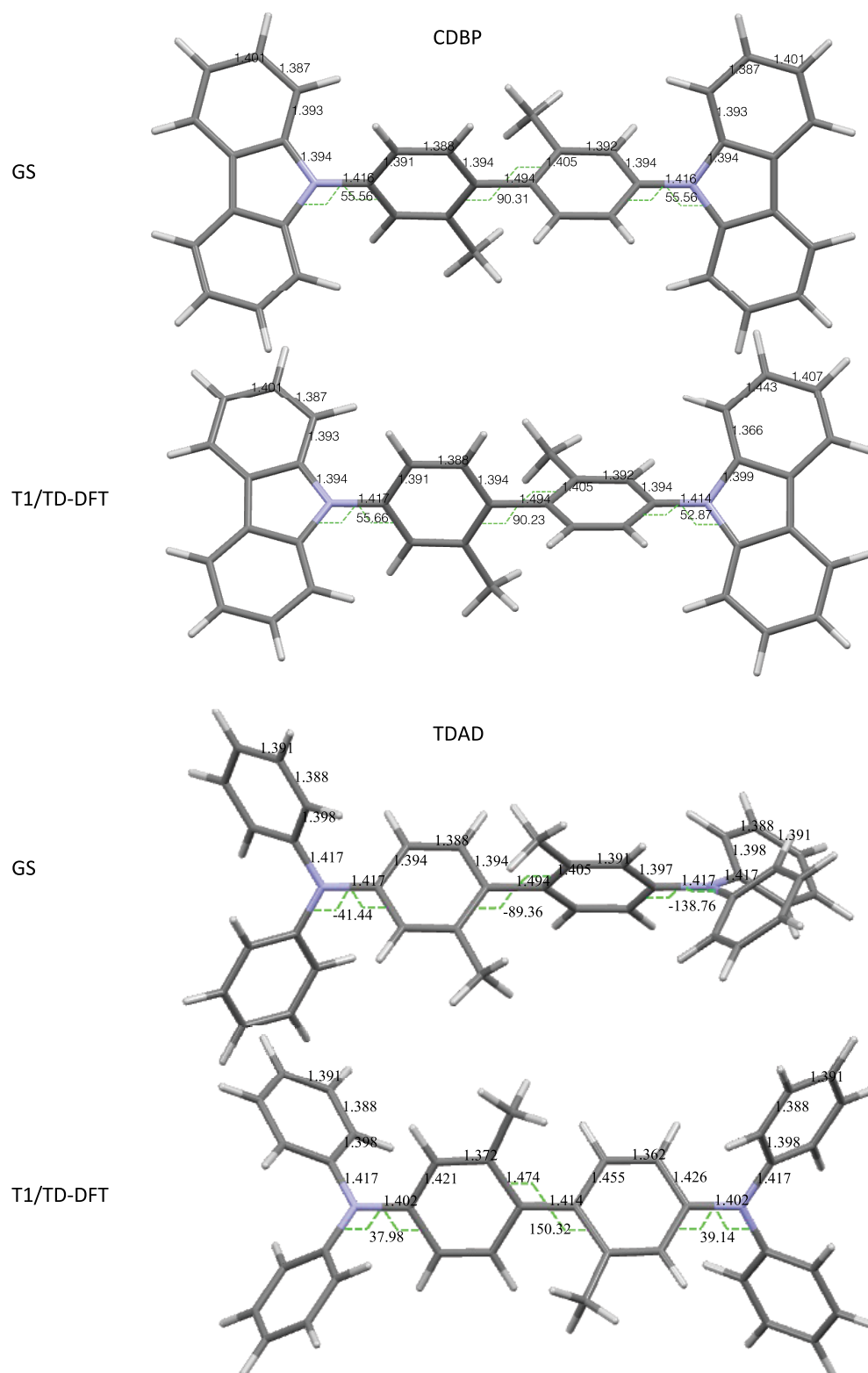


Figure S3. Bond lengths and dihedral angles of CDBP and TDAD for the DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) optimized ground state (GS) and the TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) optimized T₁ geometry.

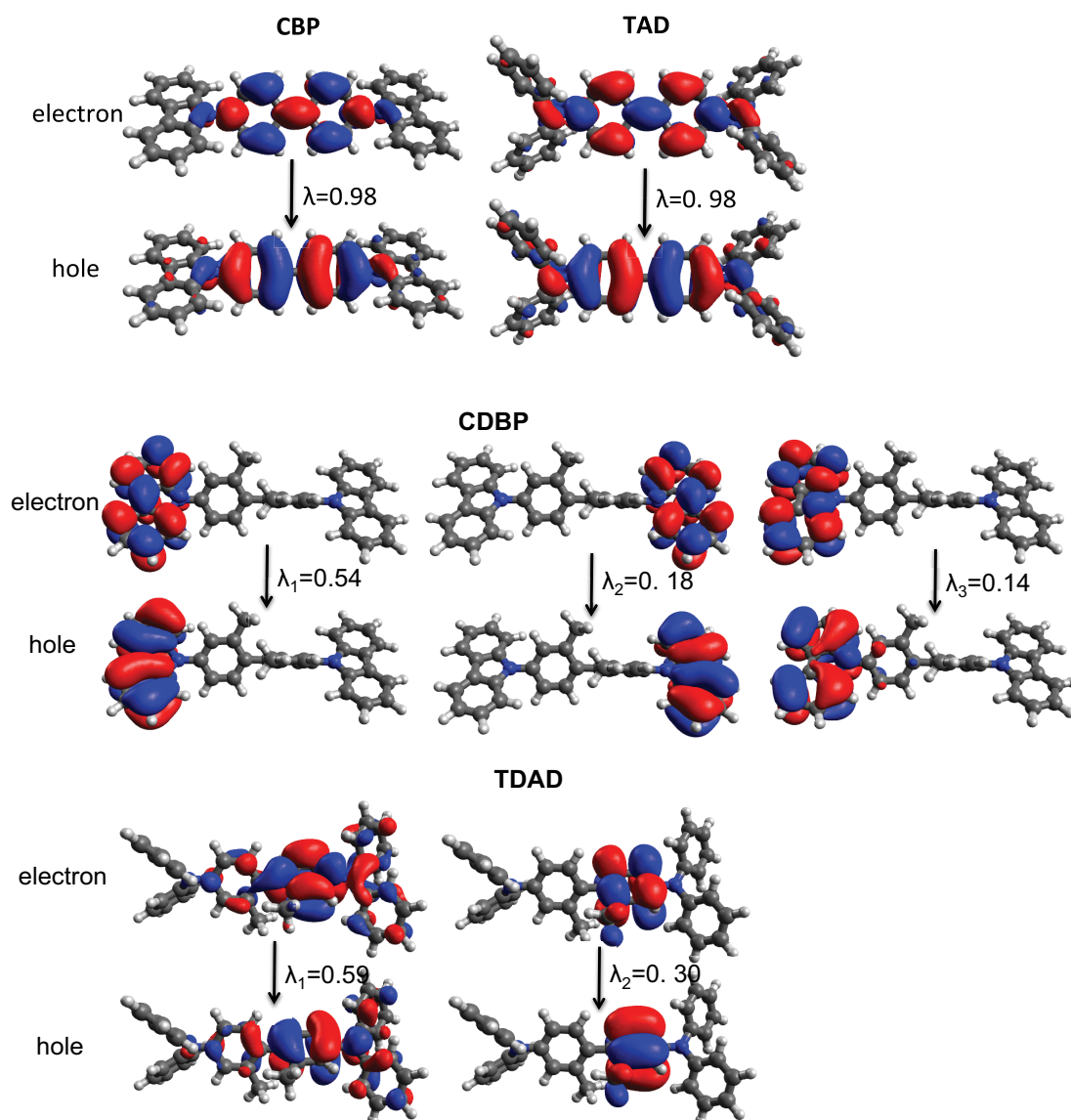


Figure S4. Dominant electron-hole pair natural transition orbitals (NTOs) of CBP, TAD, CDBP and TDAD for the $T_1 \rightarrow S_0$ transition, calculated on the basis of DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) optimized triplet T_1 geometry. The λ_i eigenvalues quantify the relevant contribution of the pair to the excitation.

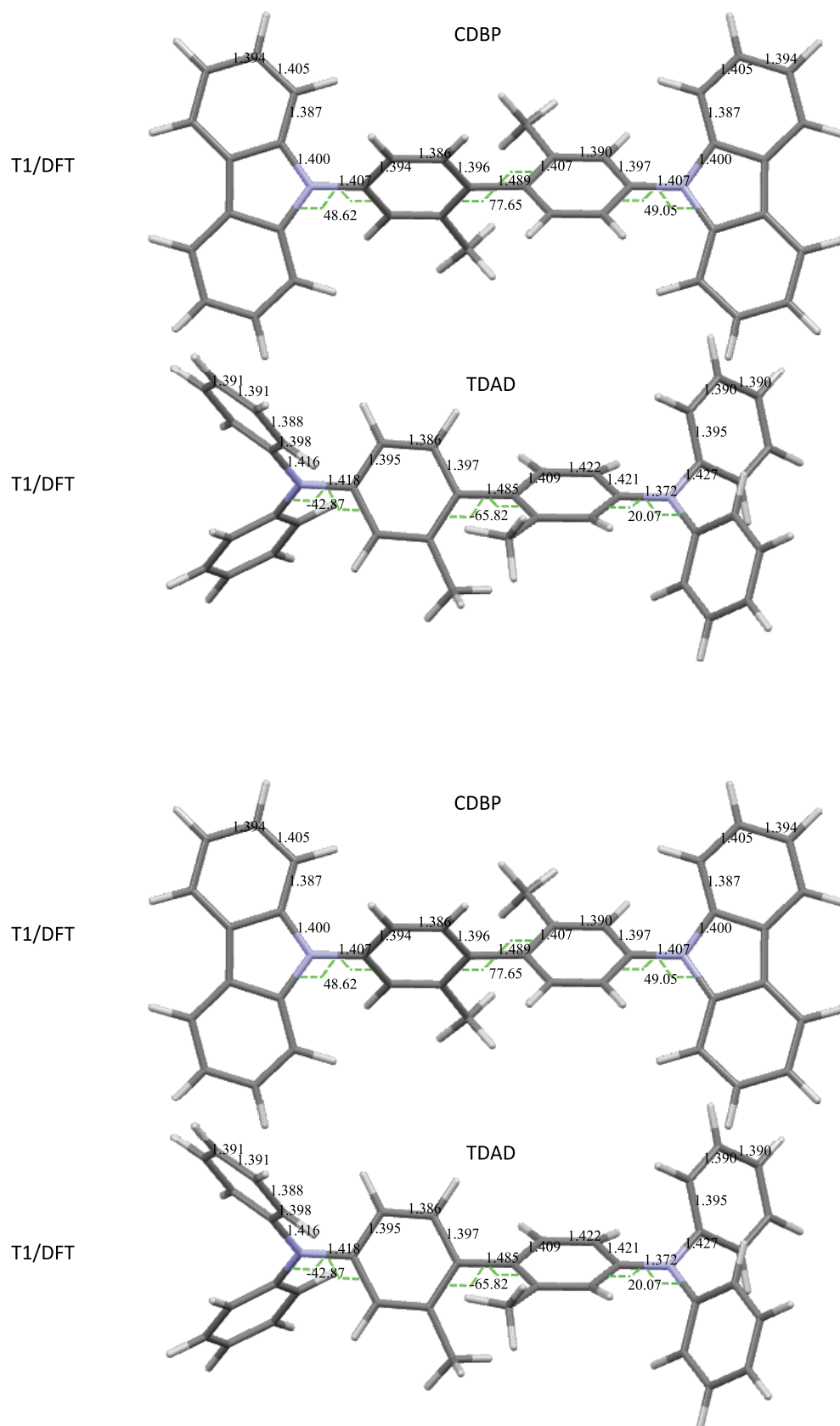


Figure S5. Bond lengths and dihedral angles of CBP, TAD, CDBP and TDAD for the DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) optimized T₁ geometry.

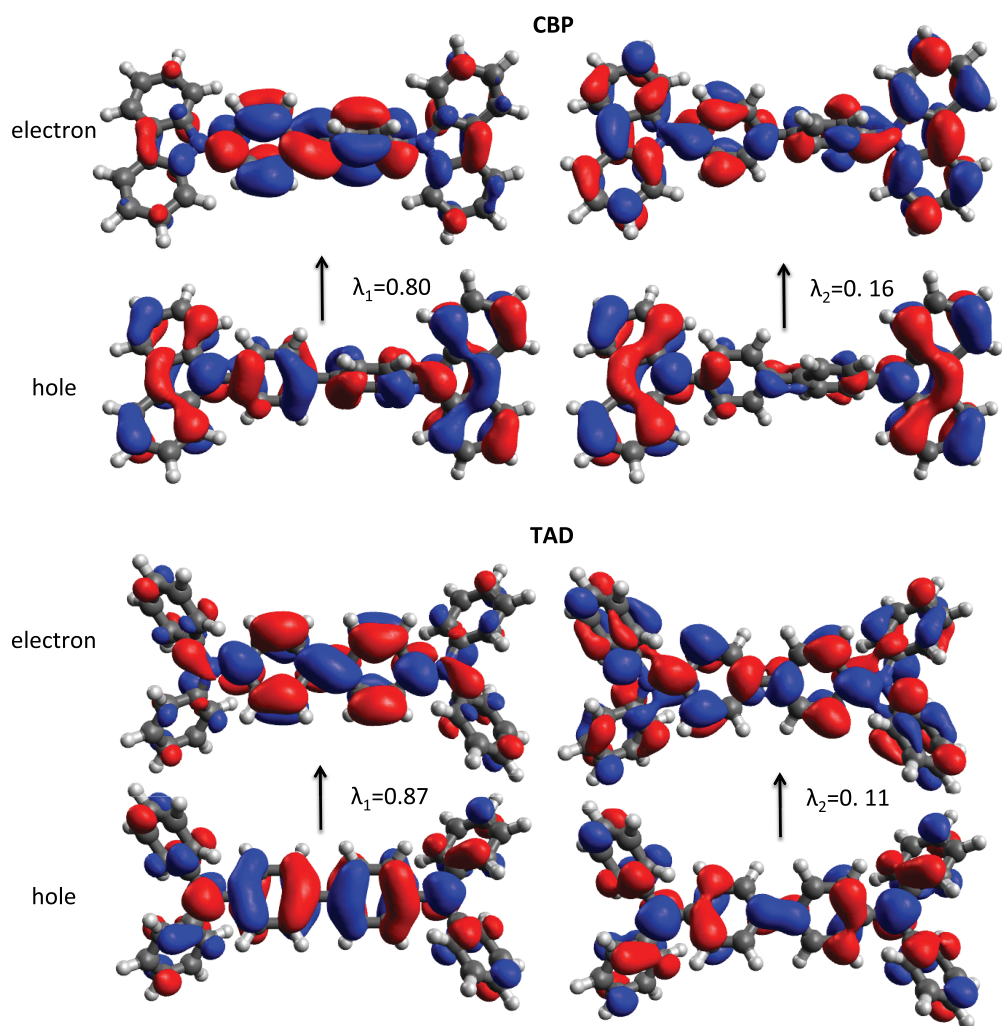


Figure S6. Dominant electron-hole pair NTOs of CBP and TAD for the $S_0 \rightarrow S_1$ transition, calculated with TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) on the basis of ground state optimized geometries. The λ_i eigenvalues quantify the relevant contribution of the pair to the excitation.

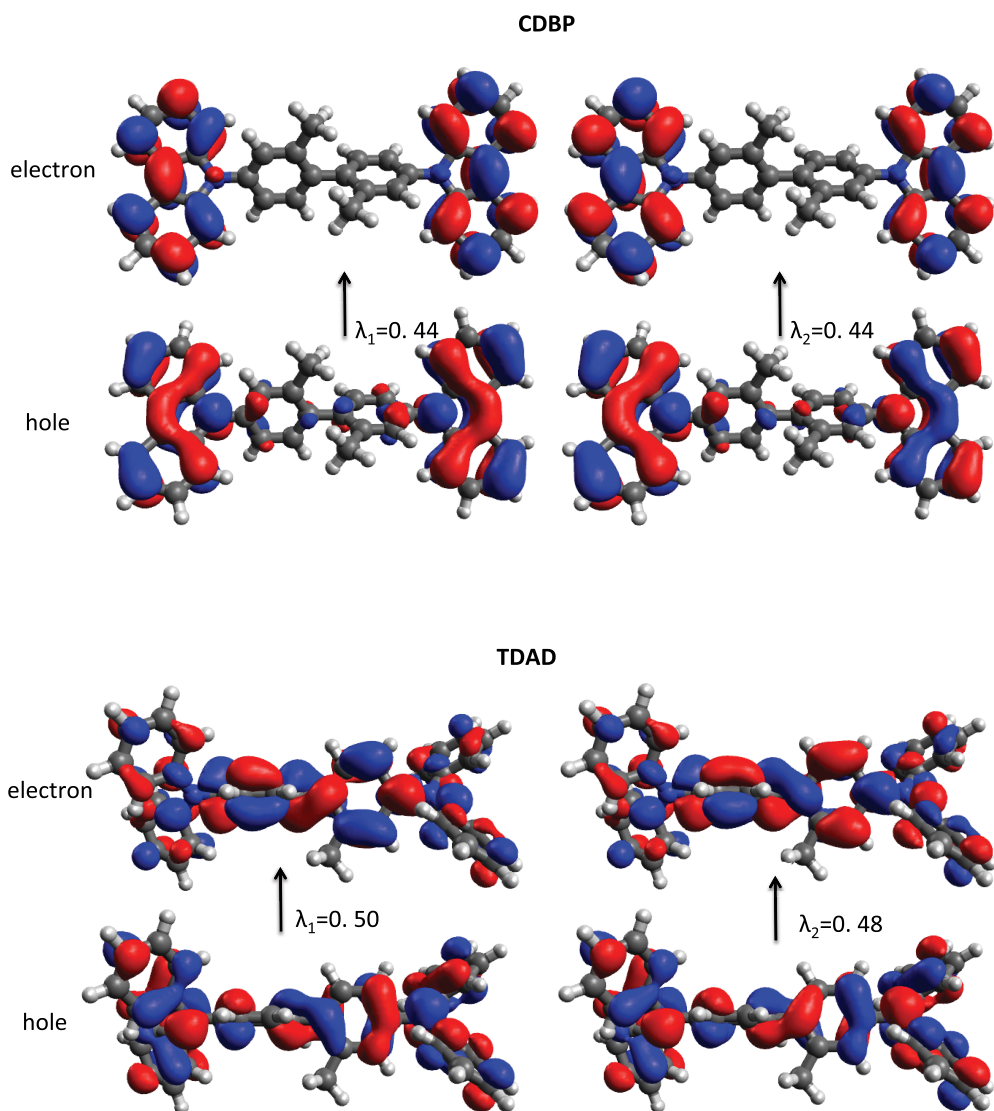


Figure S7. Dominant electron-hole pair NTOs of CDBP and TDAD for the $S_0 \rightarrow S_1$ transition, calculated with TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) on the basis of ground state optimized geometries. The λ_i eigenvalues quantify the relevant contribution of the pair to the excitation.

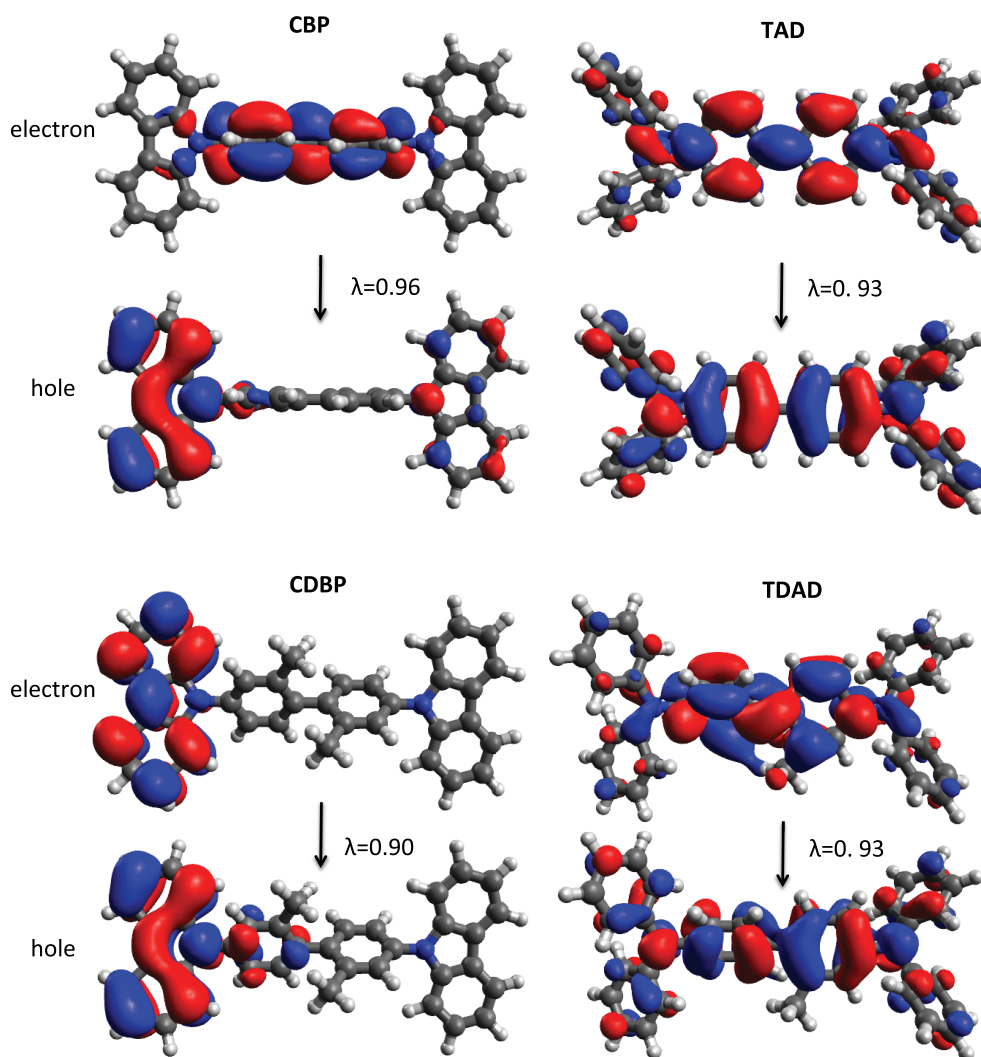


Figure S8. Dominant electron-hole pair NTOs of CBP, TAD, CDBP and TDAD for the $S_1 \rightarrow S_0$ transition, calculated with TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G*) on the basis of S_1 optimized geometries. The λ eigenvalues quantify the relevant contribution of the pair to the excitation.

Investigation of the charge-transfer character

The DFT calculations predict that there would be a certain degree of charge transfer character in the S_1 state of CBP and, to a lesser extent, of TAD, while this should not be the case for CDBP and TDAD. The NTOs are shown in the Supporting Information for reference. To provide a further experimental probe of the quality of the calculations, we have measured absorption and fluorescence in solvents of different polarity. If the S_1 state has a charge-transfer contribution, one can expect a considerable dependence of fluorescence spectra on a solvent polarity. This well-known solvent effect on fluorescence emission is associated with the dipolar rearrangement of the solvent shell in the excited state of the molecule.^{41,42}

Figure S9 shows the absorption and emission spectra of CBP, CDBP, TAD and TDAD in the solvents hexane, tetrahydrofuran and acetonitrile. The polarity of the solvents increases in this order. As expected, there is no solvent shift for absorption, yet there are clear differences for fluorescence. For CBP and TAD, the fluorescence spectra shift significantly to the red and broaden with increasing solvent polarity, implying a charge-transfer character in the S_1 excited state, with the larger shift suggesting a stronger degree of charge transfer for CBP than for TAD. This is in agreement with the calculations (supporting information). The small shifts seen for CDBP and TDAD are consistent with the calculations, suggesting transitions localized on the NPC/TPA parts of the molecule. The observed shifts are also consistent with reports on related compounds.⁴³

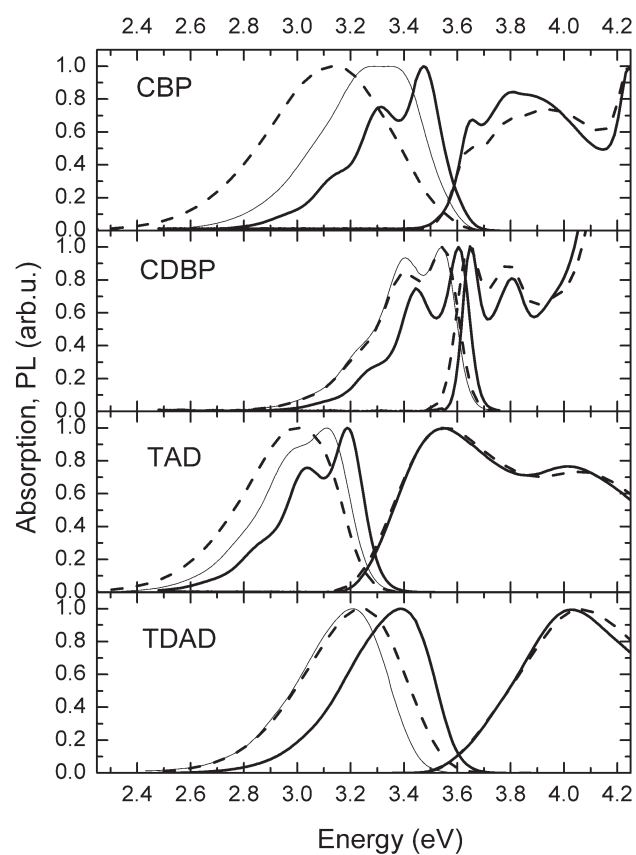


Figure S9 Absorption and fluorescence spectra of CBP, CDBP, TAD, and TDAD in the nonpolar solvent hexane (solid lines), the more polar solvent THF (dot lines) and the strongly polar solvent acetonitrile (dash lines).

7.3 The influence of torsion on excimer formation in bipolar host materials for blue phosphorescent OLEDs

Alexander A. Rudnick, Sergey Bagnich, Daniel Wagner, Stavros Athanasopoulos, Peter Strohriegl, Anna Köhler

Veröffentlicht in:

The Journal of Chemical Physics **144**, 214906 (2016)

DOI: 10.1063/1.4953102

The influence of torsion on excimer formation in bipolar host materials for blue phosphorescent OLEDs

Alexander A. Rudnick,¹ Sergey Bagnich,¹ Daniel Wagner,² Stavros Athanasopoulos,¹ Peter Strohhriegl,^{2,3} and Anna Köhler^{1,3,a)}

¹Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

²Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

³Bayreuth Institute of Macromolecular Research, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

(Received 17 March 2016; accepted 10 May 2016; published online 7 June 2016; corrected 8 June 2016)

We present a combined detailed spectroscopic and quantum chemical study on the bipolar host materials BPTRZ and MBPTRZ in solution and in neat film. In the two compounds, the hole transporting carbazole is separated from the electron transporting triazine moiety by a fully aromatic but non-conjugated meta-linked biphenyl unit. The two materials differ by an additional steric twist at the biphenyl in MBPTRZ, which is achieved by methyl-substitution in 2- and 2'-position of the biphenyl. We find that while the twist shifts the triplet state in MBPTRZ to higher energies (3.0 eV in solution) compared to BPTRZ (2.8 eV in solution), this also localizes electron density on the carbazole moiety, leading to excimer formation in neat films. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4953102>]

I. INTRODUCTION

In organic light-emitting diodes (OLEDs), charges that have been injected from the electrodes recombine to form singlet or triplet states with a ratio of 1:3.¹ Efficient OLEDs are therefore designed in such a way that the originally formed triplet states are used towards light emission, e.g., by incorporating phosphorescent dyes^{2,3} or transferring the triplet energy back to singlet states.^{4–7} To avoid interactions between triplets that would lead to quenching, the triplet emitters are usually dispersed in a host matrix in which electrons and holes are transported. The host materials need to have energy levels that are suitable for charge injection as well as a triplet state energy that is higher than that of the emissive compound.

Recently, we presented the OLED performance of two bipolar host materials in which an electron-withdrawing triazine unit is combined with an electron-donating carbazole moiety, i.e., BPTRZ and MBPTRZ (see Figure 1).⁸ BPTRZ contains one central biphenyl unit, whereas MBPTRZ has two additional methyl groups attached on each of the phenyl rings of the biphenyl unit. The effect of the methyl group is to induce a strong twist between two central phenyl rings that reduce the electronic coupling between the donor and acceptor part of the molecule. It turns out that both varieties show a comparable device performance in OLEDs with the phosphorescent emitter FIrPic, irrespective of the twist in the central unit.⁸

This indifference to the central twist is somewhat surprising. We recently compared the electronic structure of the related compounds CBP and CDBP.^{9,10} CBP consists of two carbazole units that are connected via a biphenyl bridge. The connection can be via the meta position as for mCBP and pCBP, shown in Figure 1 for reference, or via the para position as for pCBP and pCDBP. The triplet state of

(both meta and para) CBP is localized on this central moiety, consistent with earlier studies on related compounds, with a T_1 energy at 2.6 eV.^{9–12} When the two phenyl rings are twisted against each other by adding methyl substituents such as to yield CDBP, the lowest triplet state is no longer localized in the centre. Rather, it is localized on the outer carbazole moiety and concomitantly the T_1 energy rises to 3.0 eV. While a high triplet energy is an advantage for its use as host material, the localisation on the carbazole moiety is also associated with a tendency to form triplet excimers in the thin film upon photoexcitation, which are centred at 2.5 eV.

A key difference between the CBP type compounds and the BPTRZ-type compounds is that the former are symmetric whereas the latter are of a donor-acceptor type and more prone to the formation of charge transfer states. In BPTRZ and MBPTRZ, the hole-transporting carbazole moiety is separated from an electron-transporting carbazole-substituted triazine moiety. In this work, we therefore aim to investigate whether torsion at the central biphenyl unit also enhances excimer formation in these bipolar materials or whether the bipolar nature of these compounds renders them indifferent to the effects of torsion in the centre.

We have investigated these issues by comparing the absorption, fluorescence, and phosphorescence of BPTRZ and MBPTRZ with two model compounds, TTRZ and the carbazole-derivative NTC. By contrasting the spectra obtained in dilute solution with those in the film, the effect of intermolecular interactions in the ensemble is assessed. The spectroscopic data are complemented by time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations.

II. EXPERIMENTAL SECTION

BPTRZ and MBPTRZ were synthesized as previously described by Wagner *et al.*⁸ For solution measurements,

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de

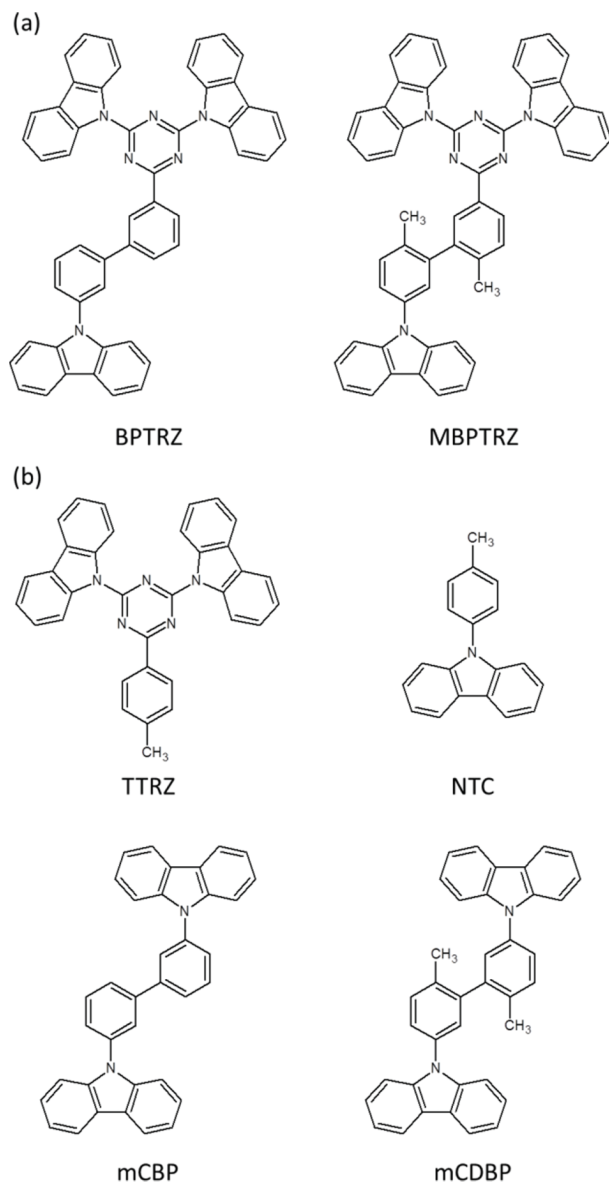


FIG. 1. Chemical structures and abbreviations for (a) the investigated materials and (b) the reference compounds.

materials were dissolved in methyltetrahydrofuran (mTHF), tetrahydrofuran (THF), toluene, acetonitrile, or cyclohexane at a concentration of 0.3 mg/ml. Solution measurements were usually carried out in mTHF, except when determining the spectral shift for different solvents (Figure 3), where THF, toluene, acetonitrile, and cyclohexane were used. Neat films were prepared by spin-coating in a glovebox under nitrogen atmosphere out of a 20 mg/ml mTHF solution. The absorption was measured at room temperature with a Varian Cary 5000 UV/Vis-Photometer. All emission spectra were taken with a Jasco FP-8600 spectrofluorometer. For the low temperature measurements, the sample was immersed in liquid nitrogen. The excitation wavelength for photoluminescence measurements was 320 nm (3.88 eV). To record fluorescence, the spectrometer was operating in steady state mode, i.e., with continuous illumination. The phosphorescence was recorded in a “delayed” mode; to achieve a pulsed excitation, the continuous light beam is sent through a chopper wheel with

adjustable frequency. We adjusted the frequency such as to have a time laps of 250 ms between two pulses. The emission was recorded after a delay of 10 ms with respect to the excitation pulse to ensure all fluorescence has decayed, and the remaining phosphorescence signal was integrated for 72 ms (exposure time).

To compute the ground state optimized geometries of the molecules, Density Functional Theory (DFT) calculations were carried out using the coulomb attenuated CAM-B3LYP exchange-correlation functional together with the 6-31+G* split valence double zeta polarized basis set with diffuse s and p functions for all non-hydrogen atoms. Calculations were performed without any symmetry constraints. The optimized S_1 and T_1 excited state geometries and the vertical transition energies were calculated by using linear response time-dependent DFT (TD-DFT). To visualize the transition density on a molecular orbital basis, a natural transition orbitals (NTOs) analysis was performed on the relaxed excited state geometries. All (TD-) DFT calculations were carried out with the Gaussian 09 program and visualization of orbitals was done with Gaussview 5.0.¹³

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Solution spectra

In this study, we aim to clarify the role of torsion on the formation of excimers in the bipolar host materials BPTRZ and MBPTRZ. Figure 2(a) shows the absorption and fluorescence spectra taken at room temperature, along with phosphorescence and fluorescence spectra at 77 K in mTHF for the four investigated compounds. Both BPTRZ and MBPTRZ show an absorption spectrum with a pronounced peak at 3.8 eV. At lower energies, a shoulder at 3.6 eV is superimposed on the long absorption tail. It is instructive to compare the spectra of the two host materials MBPTRZ and BPTRZ to the model compounds TTRZ and NTC, which represent the two halves of the host material. It is evident that the spectra of MBPTRZ and TTRZ are identical except that the 3.6 eV shoulder is absent in the absorption spectrum of TTRZ. When the shoulder at 3.6 eV in the absorption spectrum of MBPTRZ is associated with the 0–0 peak of the NTC absorption, then the absorption of MBPTRZ may be viewed as a superposition of the absorption from TTRZ and NTC. It appears that there is a certain electronic separation between the two parts of the molecule, consistent with the strong twist at the central biphenyl of 90° in the ground state (*vide infra*), that is expected to disrupt any conjugation. This separation applies even to BPTRZ, although the two central biphenyls form an angle of only 38° in the ground state (*vide infra*).

It is interesting to compare the absorption to the room temperature fluorescence spectra (blue dotted line). BPTRZ and MBPTRZ feature a broad and unstructured room temperature fluorescence. This fluorescence, with a center of about 2.7 eV for MBPTRZ and 2.6 eV for BPTRZ, is shifted strongly, i.e., by about 1 eV, from the peak of absorption. Such a broad unstructured red-shifted emission is characteristic for a charge-transfer transition. It is tempting to

attribute this to a transition between NTC and the TTRZ parts of the molecules. However, the same broad, unstructured, and red-shifted emission also prevails for TTRZ alone, implying that it is particular to the TTRZ moiety and does not involve charge transfer between the NTC and TTRZ parts of the BPTRZ and MBPTRZ molecules. To probe whether the same charge-transfer transition indeed occurs in MBPTRZ as in TTRZ, we have considered the dependence of the room temperature fluorescence of MBPTRZ and the model compound TTRZ in solvents of different polarities.⁶ Figure 3 shows the fluorescence in four solvents with increasing polarities, that is, cyclohexane (0.006), toluene (0.099), THF (0.207), and acetonitrile (0.460). The values in brackets give the polarities relative to water and are taken from Ref. 14. The MBPTRZ spectrum in non-polar cyclohexane is slightly structured with a high energy shoulder at 3.25 eV and an emission maximum at 3.03 eV. With increasing polarity of the solvent, the emission spectrum becomes broader and the emission maximum shifts to the red. In toluene, the maximum is at 2.81 eV, in mTHF at 2.58 eV, and in polar acetonitrile at 2.45 eV. For TTRZ, we obtain nearly identical spectra as in MBPTRZ with the same strong dependence on solvent polarity. This indicates that there is a strong charge-transfer nature of the S_1 state already in TTRZ, which is then also evident in MBPTRZ.

This conclusion is further confirmed by quantum chemical calculations. To assist the analysis of the spectra, we calculated the natural transition orbitals of all four compounds for the S_1 and T_1 state using time-dependent density functional theory (TD-DFT). Figure 4 depicts the pairs of electron-hole

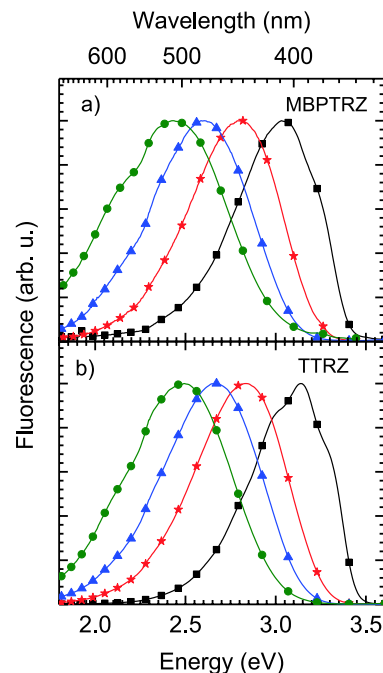


FIG. 3. Room temperature fluorescence in cyclohexane (black squares), toluene (red stars), THF (blue triangles), and acetonitrile (green diamonds) for (a) MBPTRZ and (b) TTRZ.

natural transition orbitals (NTOs) for the relaxed S_1 and T_1 excited state geometries. These orbitals indicate which changes in electronic density occur upon the $S_1 \rightarrow S_0$ or $T_1 \rightarrow S_0$ transition. This may be interpreted as the location of

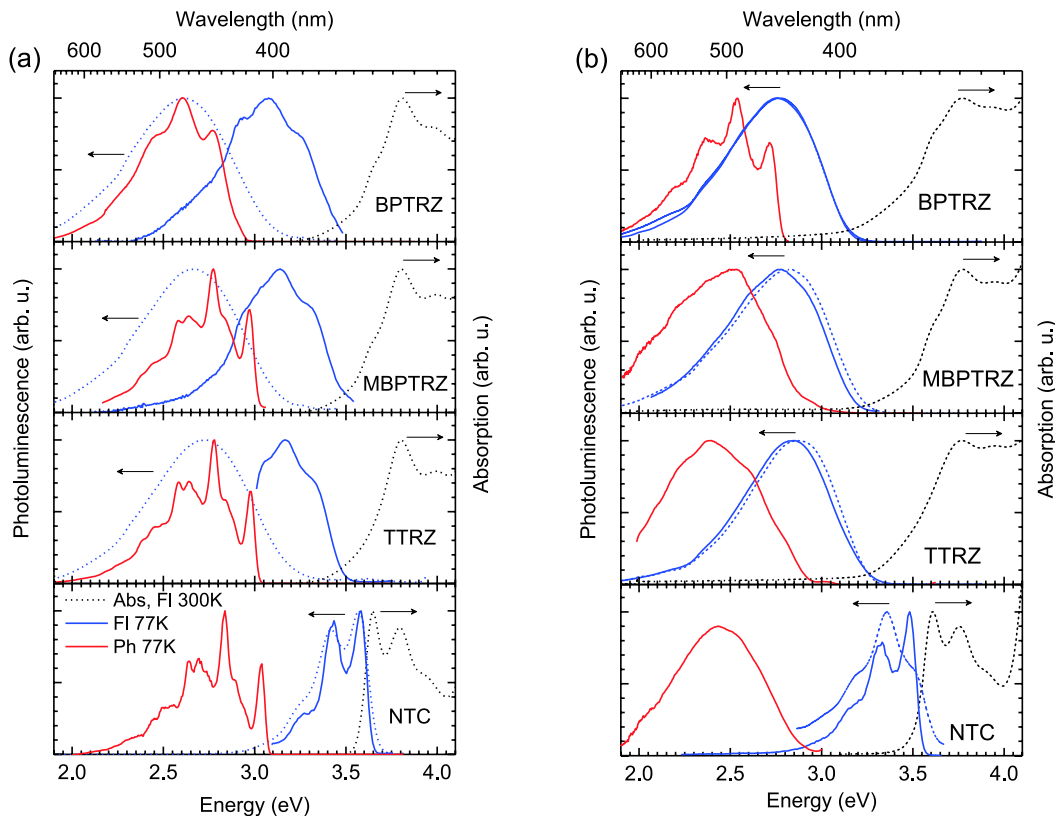


FIG. 2. Room temperature absorption and fluorescence spectra (dotted lines) as well as fluorescence (blue solid line) and phosphorescence (red solid line) measured at 77 K for the four investigated compounds (a) in 0.3 mg/ml mTHF solution and (b) in a thin film.

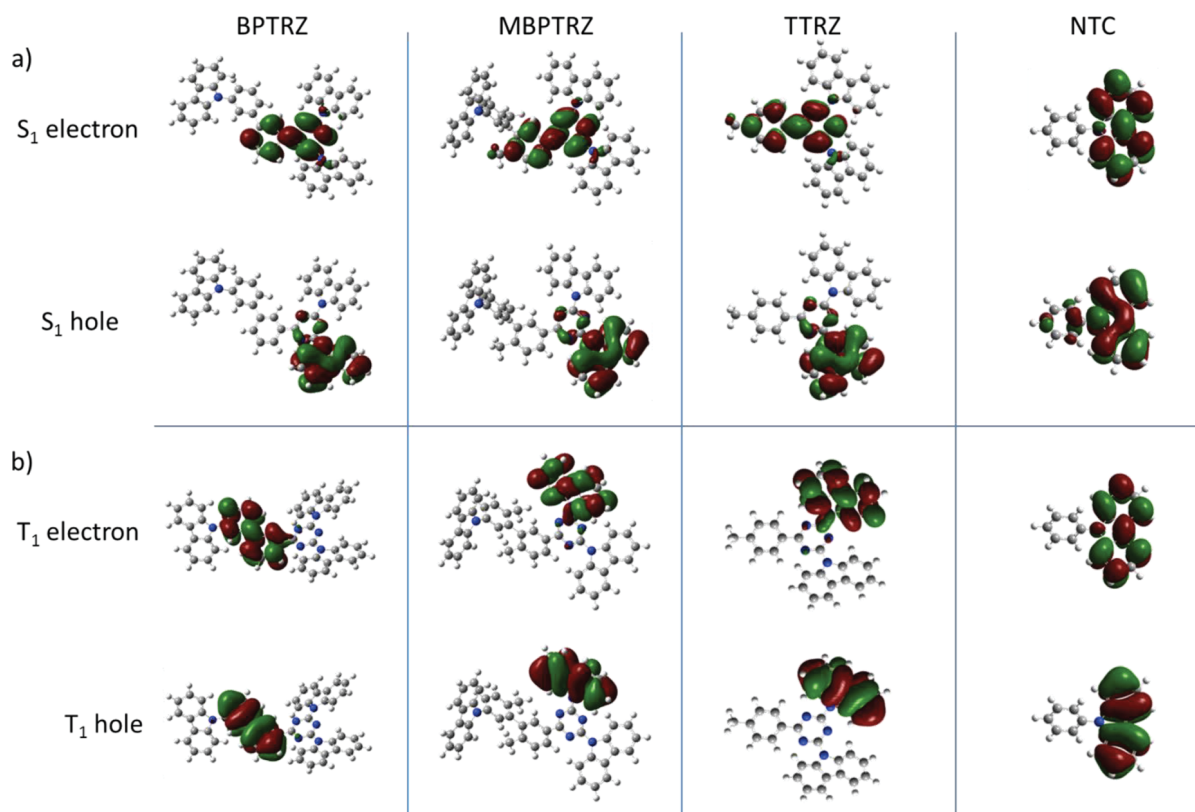


FIG. 4. Electron and hole NTOs in (a) the S_1 and (b) T_1 excited state geometry for the four different molecules BPTRZ, MBPTRZ, TTRZ, and NTC.

the electron and hole in the S_1 or T_1 state. For the NTC, the transition takes place between orbitals delocalized over the entire carbazole moiety, as expected.⁹ This applies to both the S_1 and the T_1 state. In contrast to this, the $S_1 \rightarrow S_0$ transition in TTRZ involves a charge transfer from a carbazole unit at the triazine onto the triazine and the adjacent phenyl ring.¹⁵ This charge transfer character is in full agreement with the observed strong dependence of the TTRZ fluorescence on the solvent polarity. Notably, for MBPTRZ and BPTRZ, the vertical $S_1 \rightarrow S_0$ transition is associated with the *same* charge transfer as in TTRZ. Overall, it is a surprising insight that the charge-transfer character of the S_1 state in the bipolar matrix materials MBPTRZ and BPTRZ does not result primarily from charge transfer between the hole-transporting carbazole (i.e., the NTC part) and the electron-transporting carbazole-substituted triazine unit (i.e., the TTRZ) but rather is due to charge-transfer *within* the TTRZ-moiety.

Upon cooling, the charge-transfer emission in BPTRZ, MBPTRZ, and TTRZ changes strongly. At 77 K (blue *solid* line in Figure 2), the spectra are shifted by about 0.4 eV to the blue spectral range and show vibrational structure. A hypsochromic shift upon cooling is unusual, yet in this case, it can be understood by recalling the strong dependence of this transition on solvent polarity (Figure 3). The low energy (centred at 2.7 eV) of the room temperature emission in the polar solvent mTHF is due to the stabilization of the excited state by the polarization of the surrounding solvent molecules. Upon photoexciting the chromophore, the polar solvent molecules rearrange their orientation such as to optimize the electrostatic interaction with the dipole of the

chromophore. Upon cooling to 77 K, mTHF becomes solid and geometric relaxation of the solvent is no longer possible. Correspondingly, the chromophore emission is only stabilized by the weak electronic contribution of the static solvent shell, resulting in a blue shift compared to the room temperature emission.

While BPTRZ, MBPTRZ, and TTRZ closely resemble each other in absorption and fluorescence, the spectra of the model compound NTC differ (Figure 2(a)). Due to its rigid structure, the room temperature carbazole-derivative NTC shows a characteristic absorption with resolved vibrational structure and the fluorescence is a mirror image to the absorption with a small Stokes' shift. Apart from being less broadened, the 77 K spectrum is identical to the room temperature spectrum.

When regarding the phosphorescence spectra (red solid line in Figure 2(a)), we observe very similar spectra for MBPTRZ, TTRZ, and NTC, yet a different spectrum for BPTRZ. The 77 K phosphorescence of NTC has a well-resolved vibrational structure with narrow features and a 0–0 transition at 3.0 eV, characteristic for carbazole or *N*-phenylcarbazole.^{16–18} Comparison shows that the well-resolved 77 K phosphorescence in MBPTRZ and TTRZ matches that of the carbazole-derivative NTC, even though the absorption differs. The identical phosphorescence between MBPTRZ, TTRZ, and NTC in solution implies that the T_1 state is localized onto the carbazole moieties attached to the triazine. In contrast, for BPTRZ, the 0–0 transition of the phosphorescence occurs at 2.8 eV, and although the overall intensity distribution of the spectrum is similar to MBPTRZ,

the vibrational peaks are broadened and thus significantly less resolved.

In order to appreciate why the phosphorescence in BPTRZ differs, it is helpful to consider the quantum chemical calculations in Figure 4 as well as to recall the earlier findings for CBP and CDBP.^{8–10} Consistent with earlier work,⁸ our quantum chemical calculations show that in the ground state, BPTRZ has a moderate torsion angle of about 38° between the two central phenyl rings (Figure 5). Upon photoexcitation, this remains unaltered for the S_1 state, yet the torsion angle reduces to 1° in the T_1 state (also depicted in Figure 5). These conformational changes are analogous to those observed in CBP.^{8–10} In contrast, for the methyl-substituted derivative MBPTRZ, the two central phenyl rings are twisted by 90° with respect to each other for both the ground state and the excited S_1 and T_1 state. This is analogous to CDBP. From such a strong torsion, one would expect little electronic communication between the two halves of the molecule. This is indeed reflected in the natural transition orbitals that show the changes of charge carrier density associated with the $S_1 \rightarrow S_0$ and $T_1 \rightarrow S_0$ transition (Figure 4). Here, “ S_1 hole” and “ T_1 hole” denote the location on the molecule where the electron density reduces upon the $S_1 \rightarrow S_0$ and $T_1 \rightarrow S_0$ transition, respectively, whereas “ S_1 electron” and “ T_1 electron” indicate an increase in electron density upon the respective transition. Evidently, the $S_1 \rightarrow S_0$ transition involves a charge transfer from a carbazole attached to the triazine to the triazine and the adjacent phenyl ring. The carbazole that is not attached to the triazine is not involved. This is identical for TTRZ, MBPTRZ, and BPTRZ, as already mentioned in the context of the fluorescence data. It is conceivable that the finite torsion angles of 38° and 90° in the geometrically relaxed S_1 state of BPTRZ and MBPTRZ contribute to the electronic decoupling of the carbazole that is not attached to the triazine. In contrast, the $T_1 \rightarrow S_0$ transition that we are now considering is localized onto a carbazole attached to the triazine for both TTRZ and MBPTRZ. This is consistent with the torsion angle

of 90° between the two central phenyls in the relaxed triplet state of MBPTRZ. However, in BPTRZ, the torsion angle of the central biphenyl in the relaxed T_1 state is only 1° . This planarization renders the central unit into the energetically lowest triplet site, so that the $T_1 \rightarrow S_0$ transition is localized onto the central biphenyl. We consider that this is the reason for the red-shifted spectrum in BPTRZ, fully consistent with earlier observations for CBP.^{9,10}

B. Thin film spectra

The spectra of all four compounds change when they are taken from thin films in place of the solution (Figure 2(b)). Like before in solution, BPTRZ and MBPTRZ have nearly identical absorption and fluorescence spectra. However, compared to solution, the absorption spectra appear broadened and the red tail is more pronounced, which might be due to increased light scattering and reflection in the film compared to solution. Furthermore, the fluorescence spectra are now broad, unstructured, and *identical* for both room temperature and 77 K with a centre wavelength of 2.8 eV. This is at slightly higher energy than the fluorescence in mTHF and room temperature, yet at lower energy than the fluorescence in mTHF at 77 K. As in solution, this spectral feature can be understood by considering the dependence of the transition energy on the solvent reorganization and the polarizability of the medium surrounding the chromophore. Recall that in solution at room temperature, reorganization of a polar solvent leads to a large stabilization of the transition energy. In a frozen mTHF matrix, solvent reorganization is no longer possible, as already mentioned, and the chromophore is surrounded by molecules that are electronically only weakly polarizable at the wavelength of the incident light. Thus, the transition energy is stabilized only little. The situation is different in a thin film. There, the chromophore is embedded in other, chemically identical chromophores. These π -conjugated molecules are more electronically polarizable at the wavelength of excitation than the solvent molecules. Thus, the charge transfer emission of the photoexcited chromophore is stabilized by the electronic polarization of the adjacent molecules, even though there is no geometric reorientation in the solid. It is, in fact, remarkable that the energetic stabilization due to solvent relaxation in solution is only slightly stronger than that obtained in the film due to other chromophores, as is evident from comparison between the centres of room temperature fluorescence in solution and film.

We now consider the phosphorescence spectra in the thin film (red solid lines in Figure 2(b)). Whereas for BPTRZ, the phosphorescence spectrum in the film is similar to that in solution except for being slightly narrower, the phosphorescence of MBPTRZ is very different, showing a broad, poorly structured emission centred at about 2.5 eV. The same spectral changes are also observed for TTRZ. Thus, the thin film spectra of MBPTRZ and TTRZ resemble each other, apart from a slightly different intensity distribution in the broad phosphorescence peak. Like before in solution, the thin film phosphorescence of MBPTRZ and TTRZ matches that of NTC while the absorption and fluorescence spectra differ. For NTC, we know that the triplet excited state is

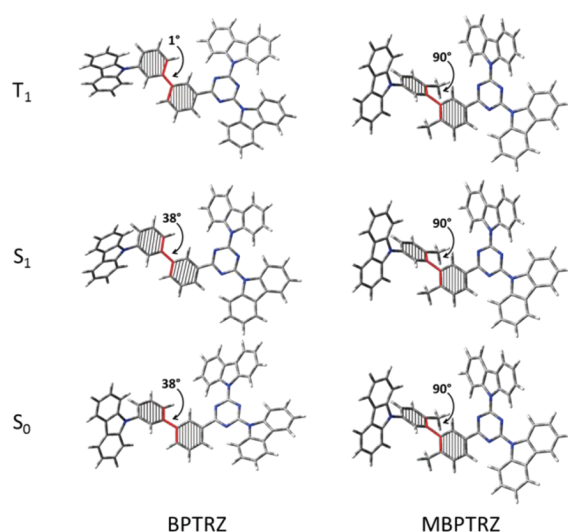


FIG. 5. Geometries of BPTRZ and MBPTRZ in the S_0 , S_1 , and T_1 states. The shaded areas along with the red line serve to illustrate the dihedral angle between the two central phenyl rings.

located on the carbazole. Carbazole and its derivatives are prone to the formation of excimers, in particular, in thin film. In particular, the broad unstructured emission centred at 2.5 eV is characteristic for emission from the triplet excimer of carbazole, which we therefore also identify as the cause for the broad phosphorescence here.^{9,10,16,18,19} Since the electron density in the triplet excited state is localized on the carbazole moiety in TTRZ and MBPTRZ (Figure 4), we also associate the similar phosphorescence spectra in TTRZ and MBPTRZ to excimer emission. In contrast, we observe no indication of triplet excimer formation for the planar BPTRZ. The observation of excimer emission for MBPTRZ and the lack of excimer formation in BPTRZ are analogous to the cases of CDBP and CBP, respectively. For CBP, the central location of the electron density associated with the transition prevents excimer formation, whereas the introduction of a central twist in CDBP leads to electron density on the outer carbazole moieties and thus to excimer formation. Thus, we find in our investigation that for the donor-acceptor type host materials BPTRZ and MBPTRZ, torsion of the central biphenyl in MBPTRZ leads to the appearance of excimer emission upon photoexcitation of a thin film while this is prevented by the planar conformation of BPTRZ that localizes the triplet state on the central biphenyl unit. This is analogous to CBP and CDBP, and it is not affected by the bipolar nature of the investigated molecules.

IV. CONCLUSION

Thus, in summary, we find that in these bipolar host materials, substitution of BPTRZ at the central biphenyl unit to form MBPTRZ induces a torsion that electronically decouples the two parts of the molecule, so that the triplet state is localized on a carbazole moiety. This has the desired effect of shifting the phosphorescent, carbazole-based $\pi\pi^*$ transition isoenergetic, or even energetically above the charge-transfer-fluorescence (compare the blue dotted line with the red solid line in Figure 2(a)). In principle, MBPTRZ has a perfect level arrangement for thermally activated delayed fluorescence, in contrast to BPTRZ. In practice, however, in neat films of MBPTRZ, the localization of the electron density on the carbazole renders it prone to excimer formation upon optical excitation, so that the beneficial level alignment cannot be exploited.

One may now wonder why we nevertheless observe a comparable, good performance of both materials as host materials in devices.⁸ In such devices, the host material is doped with a sufficient concentration of phosphorescent guest molecules that are chosen in such a way that (i) their energy levels promote electron and hole recombination on the guest and (ii) the guest T_1 energy is lower than the host T_1 energy. We recall that an excimer is only formed when a photoexcited chromophore interacts electronically with another chromophore, so that an optimization of geometry results that further stabilizes the thus-formed excited state.^{16,18,20,21} The low-energy excimer site (at 2.5 eV) is not available, e.g., as a trapping site for charges, when the chromophore is not photoexcited. In an OLED

under operation, electrons and holes are transported by the host molecules. We conjecture that as long as the guest concentrations and energy level alignments are chosen well, charges do not recombine on the same host molecule but rather on the guest molecule. Since there is no initial host molecule in a T_1 state, an excimer cannot be formed. Thus, even though excimers dominate the emission spectrum for photoexcitation, they can indeed be absent for electrical excitation, as is realized in a well-built OLED under operation.⁸

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the BMBF (OLYMP) and the DFG (GRK1640) "Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems" is gratefully acknowledged.

- ¹M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **60**, 14422 (1999).
- ²C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **90**, 5048 (2001).
- ³M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* **395**, 151 (1998).
- ⁴A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, and C. Adachi, *Adv. Mater.* **21**, 4802 (2009).
- ⁵A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083302 (2011).
- ⁶T. Serevicius, T. Nakagawa, M. C. Kuo, S. H. Cheng, K. T. Wong, C. H. Chang, R. C. Kwong, S. Xia, and C. Adachi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 15850 (2013).
- ⁷H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature* **492**, 234 (2012).
- ⁸D. Wagner, S. T. Hoffmann, U. Heinemeyer, I. Munster, A. Köhler, and P. Strohriegel, *Chem. Mater.* **25**, 3758 (2013).
- ⁹S. A. Bagnich, S. Athanasopoulos, A. Rudnick, P. Schroegel, I. Bauer, N. C. Greenham, P. Strohriegel, and A. Köhler, *J. Phys. Chem. C* **119**, 2380 (2015).
- ¹⁰S. A. Bagnich, A. Rudnick, P. Schroegel, P. Strohriegel, and A. Köhler, *Philos. Trans. R. Soc., A* **373**, 20140446 (2015).
- ¹¹K. Brunner, A. van Dijken, H. Börner, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, and B. M. W. Langeveld, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6035 (2004).
- ¹²A. van Dijken, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman, I. Bach, P. Stössel, and K. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7718 (2004).
- ¹³M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *GAUSSIAN 09*, Revision B.01 SMP, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- ¹⁴C. Reichardt and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* (Wiley-VCH, 2011), ISBN: 978-3-527-32473-6.
- ¹⁵There are actually two degenerated S_1 states that differ only in the carbazole moiety that contains the hole; yet for clarity only one is displayed here.
- ¹⁶W. Klöpffer, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 193 (1969).
- ¹⁷G. Rippen, G. Kaufmann, and W. Klopffer, *Chem. Phys.* **52**, 165 (1980).
- ¹⁸K. Tani, Y. Tohda, H. Takemura, H. Ohkita, S. Ito, and M. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2001**, 1914.
- ¹⁹A. Köhler and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction* (Wiley-VCH, 2015), ISBN: 978-3-527-33292-2.
- ²⁰J. B. Birks and L. G. Christophorou, *Nature* **194**, 442 (1962).
- ²¹T. Förster and K. Kasper, *Z. Elektrochem* **59**, 976 (1955).

7.4 Spectroscopic Study of Thiophene-Pyrrole-Containing S,N-Heteroheptacenes Compared to Acenes and Phenacenes

Alexander Rudnick, Christoph Wetzel, Steffen Tscheuschner, Holger Schmalz, Astrid Vogt, Andreas Greiner, Heinz Bässler, Elena Mena-Osteritz, Peter Bäuerle, Anna Köhler

Veröffentlicht in:

The Journal of Physical Chemistry B

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02935

Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. B*, 2017, 121 (31), 7492–7501

Copyright 2017 American Chemical Society

Spectroscopic Study of Thiophene–Pyrrole-Containing S,N-Heteroheptacenes Compared to Acenes and Phenacenes

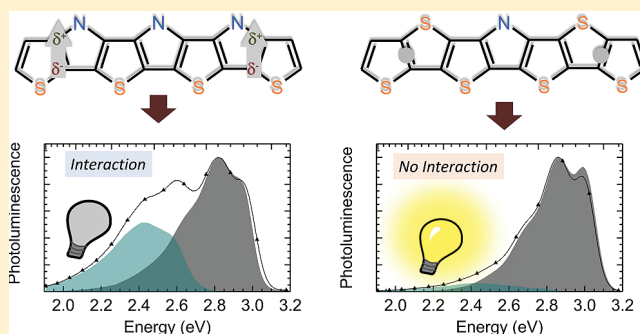
Alexander Rudnick,[†] Christoph Wetzel,^{||} Steffen Tscheuschner,[†] Holger Schmalz,[‡] Astrid Vogt,^{||} Andreas Greiner,[‡] Heinz Bässler,[§] Elena Mena-Osteritz,^{||} Peter Bäuerle,^{||} and Anna Köhler^{*,†,§,||}

[†]Experimental Physics II, [‡]Macromolecular Chemistry II and Bavarian Polymer Institute (BPI), and [§]Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

^{||}Institute of Organic Chemistry II and Advanced Materials, University of Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: In this study, we report a detailed spectroscopic study concerning the energy levels and vibrational structure of thiophene–pyrrole-containing S,N-heteroacenes. The aim of the study is first, to understand the differences in the photoluminescence (PL) efficiencies in this structurally similar series and second, to compare the electronic structure of S,N-heteroacenes to that of linear acenes and phenacenes, with a view to derive guidelines for the design of singlet fission materials. For S,N-heteroacenes comprising seven fused heterocyclic rings, we observe a higher PL quantum yield for derivatives with terminal thienothiophene units than for thienopyrrole-capped ones. This is assigned to a stronger tendency of the thienopyrrole-capped derivatives to form nonemissive associates in dilute solution, producing emissive excimers at higher concentration. By conducting time-resolved PL studies at 77 K, we further determine the lowest singlet and triplet energies for the S,N-heteroacenes with three, five, and seven fused rings. We show that their energies evolve with oligomer length analogously to those of phenacenes, yet in a fundamentally different way from that of linear acenes. This difference in evolution is attributed to the increasingly biradical character in acenes with increasing chain length in contrast to the S,N-heteroacenes and phenacenes.



1. INTRODUCTION

Over the last few years, acene-based molecules have attracted significant attention for applications in organic electronics.^{1–4} In particular, heteroacenes have received increasing consideration for a number of reasons. First, they can show high charge-carrier mobilities when deposited in an oriented manner.^{5,6} Second, cyano-substituted heteroacenes have demonstrated significant promise as high-efficiency solar cell donor material, for example, in combination with fullerenes as acceptor.^{7–9} Third, some heteroacenes have been shown to be suitable as materials for singlet fission.^{10–13} From this, it is evident that this class of materials has substantial potential for a wide range of organic electronic applications. For any of these applications, it is essential to understand how the electronic structure correlates with changes in the chemical structure, as well as how intermolecular interactions might modify the electronic structure.^{14–18} Even though advances in chemical synthesis have rendered solution-processible acene-based compounds containing heteroatoms more widely available, thus increasing the potential for device fabrication,^{4,9,19–23} there are, at present, only few systematic studies on the evolution of singlet and triplet energies in heteroacenes,¹³ the dependence of radiative and nonradiative rates on chemical structure, and how they compare to acenes or phenacenes.

We have now been able to synthesize and characterize S,N-heteroacenes containing fused thiophene and pyrrole rings, which are described elsewhere for the heteroheptacenes²⁴ and for shorter oligomers.²⁵ Here, we present a detailed spectroscopic study, supported by Raman measurements and density functional theory (DFT) calculations, on their optical properties, such as the absorption and photoluminescence (PL) spectra. We have addressed how both the increase in oligomer length (by comparing three, five, and seven fused rings) and the variation in the ratio of the number of thiophene to pyrrole rings in the chemical structure affect the optical properties of these compounds (Figure 1). We focus, in particular, on the PL efficiency and the singlet and triplet energy levels. This also includes a comparison of S,N-heteroacenes with linear [*n*]acenes and [*n*]phenacenes as well as an assessment of their potential for singlet fission. With respect to the PL efficiency, we focus on understanding why heteroacenes SN7b and SN7d are significantly more efficient than the related compounds SN7a and SN7c.

Received: March 28, 2017

Revised: July 14, 2017

Published: July 16, 2017

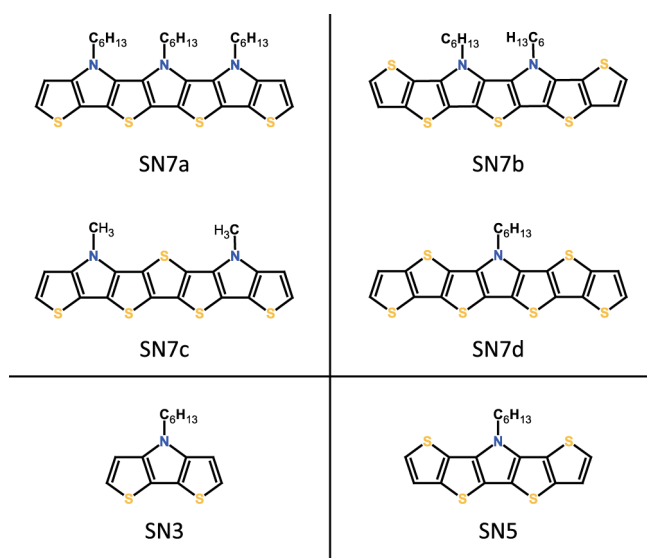


Figure 1. Chemical structures of the S,N-heteroacenes investigated.

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Sample Preparation. All materials were synthesized as described elsewhere.^{24,25} For measurements of absorption and PL, solutions of the compounds in tetrahydrofuran (THF) were made at concentrations of 10^{-7} mol L⁻¹, unless stated otherwise. To increase the signal-to-noise ratio, 10^{-5} mol L⁻¹ solutions were used to measure the phosphorescence as well as to determine the fluorescence quantum yields. For low-temperature measurements, the 2-methyltetrahydrofuran (MTHF) was used as solvent.

2.2. Optical Measurements. Absorption was measured at room temperature (RT) using a Cary5000 spectrometer. All emission measurements were taken with 370 nm excitation using a Jasco FP8600 spectrofluorometer. Quantum yields were determined using an integrating sphere. Fluorescence lifetimes were determined using a PicoHarp 300 time-correlated single-photon counting (TCSPC) setup from PicoQuant. We used a pulsed diode laser at 375 nm for excitation. The time resolution of the setup is 150 ps. For the 77 K measurement, the samples were mounted in a cryostat flooded with liquid nitrogen. To detect the phosphorescence, we used the pulsed excitation mode with a delay of 15 ms between the excitation pulse and the start of a 40 ms detection window. This delay was chosen to ensure all prompt fluorescence of the materials already decayed. Raman spectra were taken from powder samples placed on a quartz substrate using a WITec alpha 300 RA+ Raman imaging/atomic force microscope coupled to a WITec UHTS 300 spectrometer with a back-illuminated Newton 970 EMCCD camera from Andor. Excitation wavelength was 532 nm. Steady-state photoinduced absorption was measured in solutions at RT using the UV lines (351 and 365 nm) from an argon-ion laser for excitation and a tungsten lamp to probe the change in absorption. To obtain high sensitivity, the transmitted, monochromated probe beam was detected with a Si diode coupled to a lock-in amplifier.

2.3. Calculations. Raman spectra and ground- and excited-state geometries and energies were calculated by time-dependent DFT (TD-DFT) with the Gaussian 09²⁶ program using the CAM-B3LYP hybrid functional with 6-311++g(d,p) basis set. For the Franck–Condon analysis, a self-written

Matlab code was used to simulate the measured spectra on the basis of the following equation.²⁷

$$I_{\text{PL}}(\hbar\omega) = [n(\hbar\omega) \times \hbar\omega]^3 \times \sum_{m_i} \prod_i \frac{S_i^{m_i}}{m_i!} e^{-S_i} \times \Gamma \times \delta(\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - \sum_i m_i \hbar\omega_{m_i}))$$

where $n(\hbar\omega)$ stands for the refractive index at energy $\hbar\omega$, m_i denotes the i th vibrational mode coupled to the electronic transition by the Huang–Rhys parameter S_i , and Γ defines the shape of the involved lines, a Gaussian line shape in our case. The four most prominent modes $\hbar\omega_i$ obtained by Raman measurements and calculations were used as detailed below. The geometric relaxation energy, ΔE_{rel} , is calculated as $\Delta E_{\text{rel}} = \sum_i S_i \hbar\omega_i$. Similarly, we use $S = \sum_i S_i$.

To fit the evolution of the lowest excited singlet and triplet energies with the number of double bonds in an oligomer, a coupled harmonic oscillator model was used, which can be written as $E_N = E_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)$,^{27–29} where N is the number of double bonds in the system and β ($\beta < 0$) denotes the coupling constant of the individual oscillators. For an infinitely long system, E_N converges to $E_\infty = E_0 + 2\beta$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Absorption and Emission in the SN7 Series. The RT absorption and steady-state emission spectra of the heteroacenes SN7a–SN7d in THF solution are compared in Figure 2 and attributed to absorption and fluorescence from the S_1 state. As already mentioned by Wetzel et al.,²⁴ the intensity of the 0–1 fluorescence peak relative to the 0–0 fluorescence peak at RT is higher for the compounds SN7a and SN7c, and their Stokes's shifts, that is, the energy difference between the 0–0 peaks in absorption and fluorescence, are larger, suggesting a slightly increased geometric relaxation in SN7a and SN7c compared to SN7b and SN7d. This coincides with a higher PL efficiency (ϕ) of about 40% for SN7b and SN7d compared to SN7a (13%) and SN7c (5%).

To determine the radiative and nonradiative decay rates, we have measured the PL lifetimes (τ) of all four compounds, which are falling off in a monoexponential fashion, except for SN7c, whose lifetime is shorter than the instrumental resolution (Figure S3, Supporting Information (SI)). Solving $\tau = 1/(k_r + k_{\text{nr}})$ and $\phi = k_r/(k_r + k_{\text{nr}})$ for the radiative and nonradiative rates gives $k_r = \phi/\tau$ and $k_{\text{nr}} = \tau^{-1} - k_r$. We find, first, radiative rates for SN7a, SN7b, and SN7d of $(0.59 \pm 0.06) \times 10^9$ s⁻¹. These approximately equal radiative decay rates are consistent with these compounds having similar extinction coefficients of about 60 000 M⁻¹cm⁻¹.²⁴ For SN7c, we obtain a lower bound for the lifetime of 0.33×10^9 s⁻¹. Because SN7c has the same extinction coefficient (ϵ) and shape of the first absorption band as the other three compounds, and as $k_r \propto \int \epsilon(\lambda) d\lambda$, we conclude that its radiative decay rate must therefore also be about $(0.59 \pm 0.06) \times 10^9$ s⁻¹ and thus $\tau = \phi/k_r$ results in 85 ps. Second, we find significantly higher nonradiative rates for the less efficient compounds SN7a and SN7c. The resulting values are summarized in Table 1. Overall, we find the nonradiative rates to be higher than the radiative ones, with the radiative rates being in the range of about 0.6 ns⁻¹ and the nonradiative ones ranging from about 1 to 10 ns⁻¹. These values are consistent with those reported for various thiophene-containing polymers and oligomers.³⁰

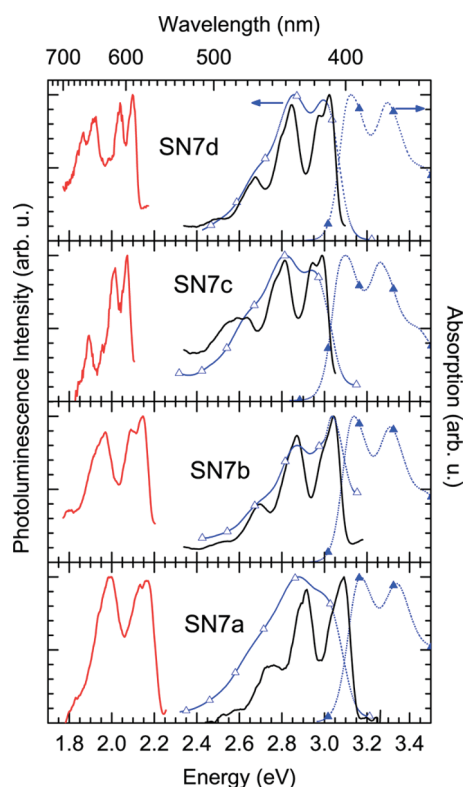


Figure 2. Absorption and steady-state emission at 300 K (blue dotted lines), steady-state emission at 77 K (black solid lines), and time-resolved, gated emission (red curves) taken 15 ms after excitation for SN7a–SN7d in MTHF solution. Excitation wavelength was 370 nm (3.35 eV).

Table 1. Measured Lifetimes (τ), Quantum Efficiency (ϕ), Radiative and Nonradiative Decay Rates (k_r and k_{nr}) of SN7a–SN7d Taken from 10^{-5} mol L $^{-1}$ Solutions at RT^a

	τ (ps)	ϕ (%)	k_r (10^9 s $^{-1}$)	k_{nr} (10^9 s $^{-1}$)
SN7a	240	13	0.54	3.63
SN7b	650	40	0.62	0.92
SN7c	<150 (84)	5	>0.33 (0.59)	>6.33 (11.31)
SN7d	650	39	0.60	0.94

^aValues in brackets for SN7c are calculated as detailed in the text.

The solution spectra at 10^{-5} mol L $^{-1}$, where the PL quantum efficiencies were taken, and at 10^{-7} mol L $^{-1}$ are identical and they can be modeled well by a single Franck–Condon progression (vide infra). This eliminates weakly emissive excimers as possible cause for the low PL efficiency at these concentrations. Similarly, apart from some minor broadening, we observe no differences in the absorption spectra taken at concentrations from 10^{-6} to 10^{-4} mol L $^{-1}$, excluding the formation of aggregates (e.g., of H type) (see SI).

Further possible nonradiative decay channel that can occur in solution are intersystem crossing to the triplet excited state³¹ or fast internal conversion to the ground state, for example, by a conical intersection.^{30,32} We shall first focus on possible differences in the intersystem crossing rates between the compounds. For organic compounds without any heavy atoms, the required spin–orbit coupling is usually induced by out-of-plane vibrations.³³ To assess whether the higher nonradiative rate in SN7a and SN7c is associated with coupling to a particular vibrational mode, we closely examine the vibrational

structure of the emission spectra. To obtain a better vibrational resolution as well as to obtain the triplet-state energies, emission spectra were taken at 77 K (Figure 2). The well-resolved spectra taken 15 ms after an excitation pulse with a gate width of 40 ms are attributed to phosphorescence due to their long lifetime and clear vibrational structure. The latter is particularly well resolved for SN7c and SN7d. The associated 77 K fluorescence spectra also show a narrow line width with a good vibrational resolution, which allows for a detailed Franck–Condon analysis.

To determine which modes couple to the electronic transition, Raman spectra were taken with excitation at 532 nm, as shown in Figure 3a for the SN7a–SN7d series along with the Raman spectra calculated by DFT. To account for the energy shift between the gas phase and the solid phase, the calculated spectra were shifted by about 70–90 cm $^{-1}$ to lower energies so that comparison with the experimental data is facilitated. This is consistent with observations made by Pop and co-workers.³⁴

We observe overall good agreement between the calculated and measured spectra, in both peak position and intensity, except for the low-frequency range around 500 cm $^{-1}$, where the experimentally observed Raman intensities are higher than would be expected on the basis of the calculation. Essentially, the same modes prevail throughout the series SN7a–SN7d, albeit with slight variations in intensities. The colored arrows indicate the Raman modes considered for a Franck–Condon analysis of the 77 K fluorescence spectra. Because of the finite line width of the fluorescence spectra, a consideration of four Raman modes is sufficient. They are the most prominent modes in each frequency range and therefore the modes that couple most efficiently to the π -conjugated system for this near-resonance excitation. The arrow labeled 4 here denotes an effective mode that accounts for the intense high-energy modes at 1509 and 1429 cm $^{-1}$ as well as the series of less intense modes down to 1250 cm $^{-1}$. The associated nuclear motion for these modes is illustrated in Figure 3b for the case of SN7d.

The resulting Franck–Condon simulation (Figure 4), shown exemplarily for SN7d, shows very good agreement with the 77 K fluorescence spectra. Table 2 summarizes the Huang–Rhys factors and line widths for the different compounds. The Huang–Rhys factors of the modes 4–2 roughly agree with the intensities observed in the Raman spectra, as is often the case, whereas the low-energy mode 1 has a Huang–Rhys factor that exceeds even that of the high-frequency vibration 4. This suggests an unusually high coupling of the electronic excitation to this low-frequency mode, consistent with the observation in the experimental Raman spectra of a higher intensity compared to the calculated spectra. Upon increasing the temperature, the line width increases, for example, from $\sigma = 24$ meV at 77 K to $\sigma = 51$ meV at 300 K for SN7d. In fact, for the compounds with poor PL efficiency, SN7a and SN7c, the line width at 300 K is about $\Delta\sigma = 10$ –15 meV larger than that for SN7b and SN7d and the total Huang–Rhys factor S is slightly higher, implying a somewhat stronger vibronic coupling, consistent with the slightly higher geometric reorganization energy (E_{rel}).

The good quality of fit at both 77 K and RT confirms that the emission is only due to a single emitting species. The high intensity of the low-energy mode 1 at about 55 meV (ca. 443 cm $^{-1}$) is unusual. For example, such a low-energy mode is only very weak or even absent in conjugated polymers, such as rigid ladder-type MeLPPP,^{35–37} polyfluorene, polyene,³⁸ or polythiophenes.^{39,40} It is, however, reported for

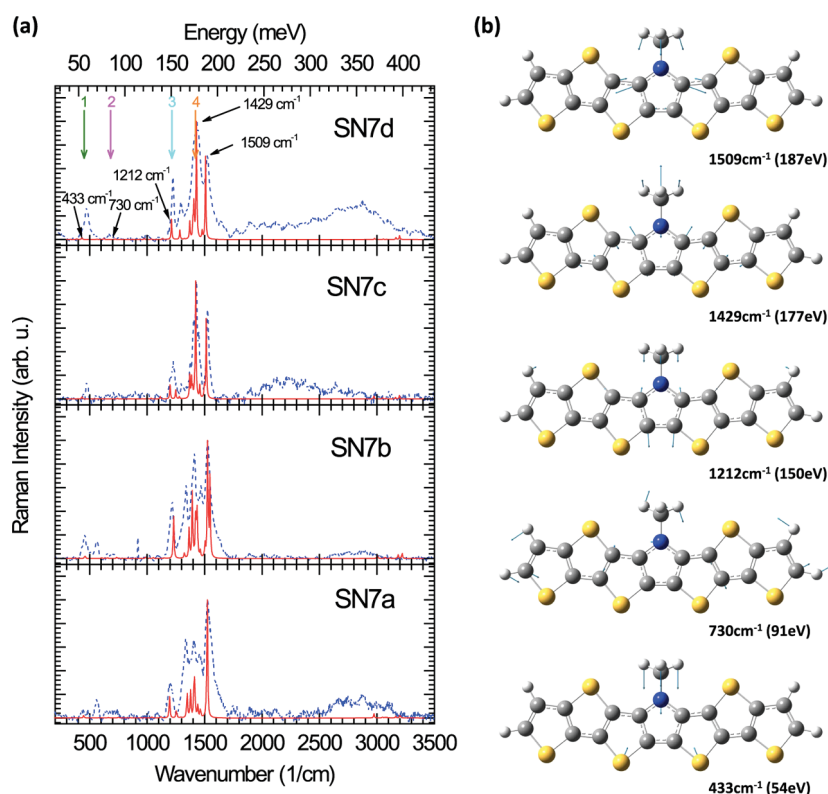


Figure 3. (a) Raman spectra taken from SN7a to SN7d (blue dashed lines) along with Raman spectra calculated using DFT. The calculated spectra are shifted to lower energy by 70–90 cm^{-1} so as to allow for a facile comparison with the measured spectra. Colored arrows indicate the energies of the modes used for the Franck–Condon analysis. (b) Illustration of selected Raman modes for SN7d for comparison with Table 2.

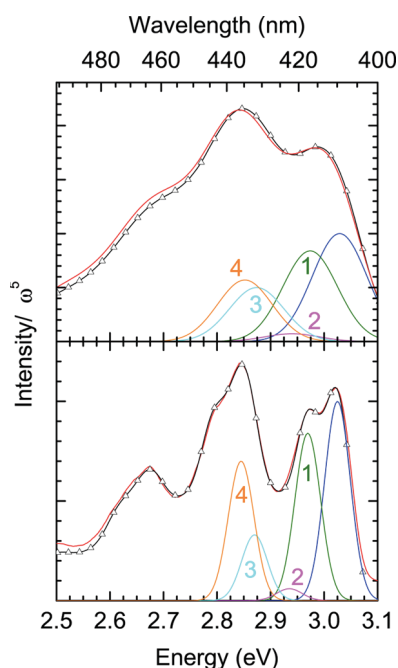


Figure 4. Franck–Condon analysis (red line) of the SN7d fluorescence (black line with triangles) using the vibrational modes 1–4 as described in the text at (a) RT and (b) 77 K. The Gaussian peaks illustrate the 0–0 peak and the four modes of the 0–1 overtone.

acenes, such as tetracene,⁴¹ where the 433 cm^{-1} mode is associated with an in-plane vibration along the short molecular axis. Similarly, an intense mode at that low energy is prominent in $[n]$ phenacenes, such as phenanthrene, chrysene, picene, and

fulminene. With increasing length of the $[n]$ phenacenes, the intensity of this low-energy vibrational peak in the fluorescence spectra decreases.⁴² Thus, it appears that the electronic coupling to vibrations along the short molecular axis is particularly strong for the S_1 state of shorter oligomers in fused-ring systems. In passing, we note that this coupling to vibrations along the short molecular axis is not associated with the direction of the transition dipole moment. Although the latter is also oriented along the short molecular axis for the S_1 state in acenes, it is parallel to the long molecular axis for $[n]$ phenacenes and the SN7-type heteroacenes (see SI, Figure S3).

Thus, from the Franck–Condon analysis, we find overall an increase in the Huang–Rhys factor and the geometric reorganization energy of about 10% for the less luminescent compounds SN7a and SN7c as well as a more than 20% increase in the inhomogeneous broadening at RT compared to the more luminescent compounds SN7b and SN7d. There is not any particular mode that features prominently distinct from the other modes when comparing SN7a and SN7c to SN7b and SN7d. Despite certainly contributing to an enhancement in intersystem crossing, such a difference of 10% appears somewhat small to fully account for an increased intersystem crossing rate. We also considered whether there are any systematic differences in the geometry change upon photoexcitation between the less efficient compounds SN7a and SN7c and the more efficient SN7b and SN7d. This is not the case. These compounds are very planar. Upon photoexcitation, results from TD-DFT calculations show that the outermost carbon atom changes its z -coordinate (i.e., the coordinate perpendicular to the plane of the molecule) by 0.26, 0.00, 0.15, and 0.13 Å along the series from SN7a to SN7d.

Table 2. Huang–Rhys Factors (S_i) at 77 K of the Modes $\hbar\omega_i$ Used for the Franck–Condon Analysis of the SN7a–SN7d Emission Spectra and the Associated Standard Deviation (σ) of the Gaussian Line Width, the Total Huang–Rhys Factor ($S = \sum_i S_i$), and the Resulting Geometric Relaxation Energy ($E_{\text{rel}} = \sum_i S_i \hbar\omega_i$) at 77 and 300 K

	77 K								77 K			300 K		
	$\hbar\omega_1$ (meV)	S_1	$\hbar\omega_2$ (meV)	S_2	$\hbar\omega_3$ (meV)	S_3	$\hbar\omega_4$ (meV)	S_4	σ (meV)	S	E_{rel} (meV)	σ (meV)	S	E_{rel} (meV)
SN7a	56	0.82	89	0.03	155	0.70	177	0.49	28.5	2.04	244	65	1.99	245
SN7b	54	0.67	89	0.10	165	0.52	188	0.46	27	1.75	217	50	1.93	227
SN7c	55	0.91	89	0.13	161	0.40	185	0.60	25	2.04	237	59	2.03	243
SN7d	55.5	0.84	90	0.06	155	0.33	180	0.70	24	1.93	229	51	1.98	231

To assess how the intersystem crossing rates compare between the different compounds, we measured the photoinduced absorption signal. Figure 5 shows the normalized

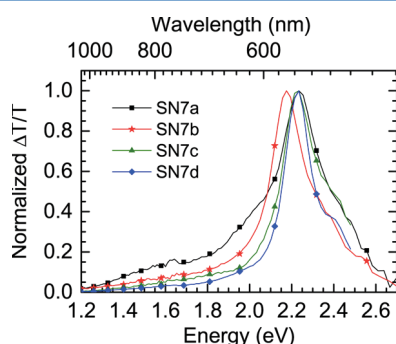


Figure 5. Normalized photoinduced $T_1 \rightarrow T_n$ absorption spectra of the compounds SN7a–SN7d in O_2 -free MTHF solution at 10^{-5} mol L^{-1} .

change in absorption, corrected for the optical density at laser excitation wavelengths (351 and 365 nm). The absolute intensities for $\Delta T/T$ are 4.2×10^{-4} , 8.6×10^{-4} , 8.1×10^{-4} , and 44×10^{-4} along the series from SN7a to SN7d. The signals have comparable lifetimes of around 150 μs , as determined from the difference between the in-phase and out-of-phase signal. The position of the signals are similar to those observed in α -oligothiophenes with the same number of double bonds, for example, α -4T, in which the T_1 – T_n absorption is reported at 2.2 eV (560 nm).⁴³ Because of the long lifetime of 150 μs and the energetic position, we attribute the features shown in Figure 5 to the T_1 – T_n absorption in the SN7 series. The lifetime is about 4–12 times longer than that in other π -conjugated compounds with 8 double bonds, such as thiophene-containing oligomers α -4T or the molecular building block dithienylbenzothiadiazole.^{43,44} We attribute this to the stiff, planar nature of these fused heteroacenes. As all compounds have similar lifetimes, the intensity of the T_1 – T_n absorption reflects the generation efficiency for the T_1 triplet state. The increase in $\Delta T/T$ along the series correlates with the number of the comparatively heavy sulfur atoms (four in SN7, five in SN7b and SN7c, and six in SN7d), yet not with the PL efficiency. We therefore conclude that the difference in PL efficiencies between SN7a and SN7c on one hand and that between SN7b and SN7d on the other hand cannot be attributed to a systematic difference in the intersystem crossing rates between these two sets of compounds.

Another possible nonradiative decay channel could be internal conversion via a conical intersection.³² This is well known to be a significant pathway for polythiophenes, yet not for oligothiophenes.³⁰ It is often associated with a singlet state

of 2A_g nature that is energetically close to the optically excited 1B_u singlet so that the two states may change their relative order as the excited state evolves along a particular configuration coordinate. Because a full theoretical investigation of this issue is beyond the scope of this experimentally oriented paper, we have calculated the energies and transition dipole moments of the lowest singlet states for each compound in the optimized geometry of the S_0 ground state and the S_1 excited state. These values are indicated in Figure 6 along with the experimentally

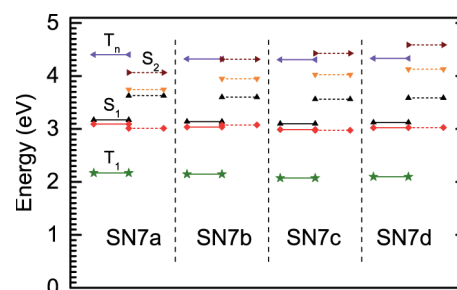


Figure 6. Measured (solid lines) and calculated (dashed lines) energies of transition in SN7a–SN7d. Black and red lines indicate $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$, brown and orange lines $S_0 \rightarrow S_2$ and $S_2 \rightarrow S_0$.

measured 0–0 positions in absorption and emission. We note that the energy difference between S_1 and S_2 ranges from 0.4 to 1.0 eV in the ground-state geometry and that it increases to a range from 0.7 to 1.1 eV in the geometry of the relaxed S_1 state. These large differences, the fact that they do not correlate with the PL efficiency, and the absence of conical intersections for oligothiophenes argue against a conical intersection as source for the increased nonradiative decay in SN7a and SN7c.

If we summarize the insight obtained so far regarding the origin of the high nonradiative decay rate in SN7a and SN7c, we found that (i) weakly emissive aggregates or excimers do not prevail at 10^{-5} mol L^{-1} concentrations or below and (ii) intersystem crossing and internal conversion (via a conical intersection) do not seem to occur in a systematically different manner from that in SN7b and SN7d. When inspecting the chemical structure for distinct differences, it is evident that in the efficient compounds SN7b and SN7d, the outer two heterorings are both oppositely oriented thiophenes, whereas in SN7a and SN7c, the outer thiophene is fused to a pyrrole. It is well known that the orientation of the molecular dipole moment is opposite for thiophene and pyrrole. Thus, because the overall molecular dipole moment should cancel when two oppositely oriented thiophenes are fused, one would expect an enhancement when a pyrrole is attached to the thiophene. This is indeed what is found when calculating the dipole moment for such model units and also still prevails in a modified form in the actual SN7 series. A more polar character in the outer part of

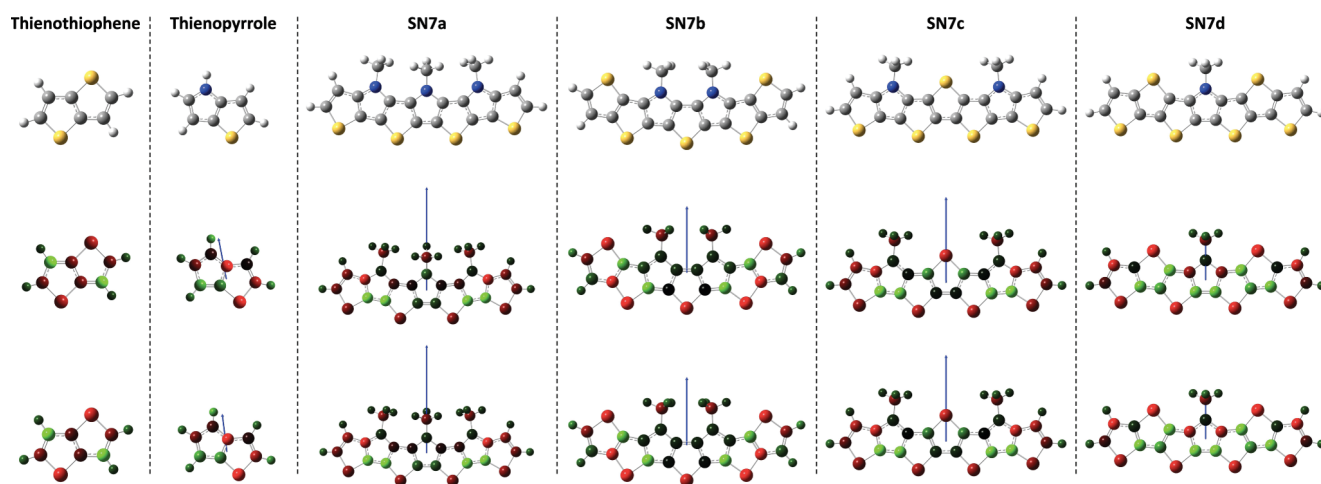


Figure 7. Chemical structure (top) and Mulliken analysis and dipole moment in ground (bottom) and excited (middle) states for thienothiophene and thienopyrrole. Red areas indicate negatively charged regions, whereas positive charge density prevails in green areas. Blue arrows indicate direction and value of the dipole moment. For thienothiophene, there is no permanent dipole, whereas for thienopyrrole, there are nonvanishing dipole moments of 2.6 and 2.9 D in the ground state and the first excited singlet state, respectively.

the molecule can also account for the 20% larger inhomogeneous line broadening that we observed in the Franck–Condon analysis of the fluorescence spectra in SN7a and SN7c compared to that in SN7b and SN7d (Table 2). The calculated dipole moments and the Mulliken population analysis are illustrated for the ground and excited states in Figure 7 for the model compounds thienothiophene and thienopyrrole as well as for the SN7 series.

From this, one may question whether the polar character of the outer heterorings in SN7a and SN7c compared to the more neutral character in SN7b and SN7d may promote the formation of *nonemissive* associates. Figure 8a shows the

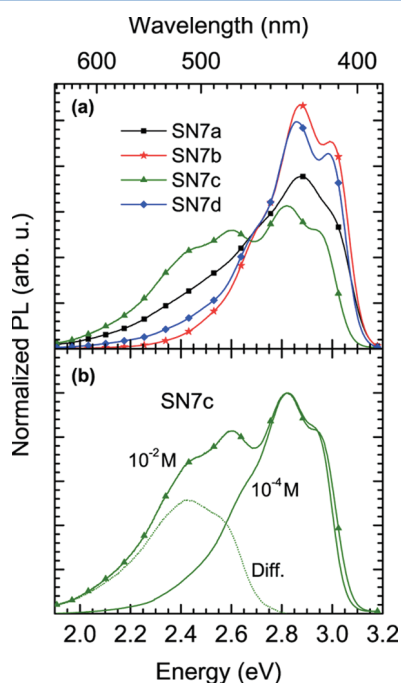


Figure 8. (a) Emission spectra of SN7a–SN7d at 1.2×10^{-2} mol L $^{-1}$ in THF each normalized to unit area. (b) Emission spectra of SN7c at 1.2×10^{-2} mol L $^{-1}$ (triangles) and 2.4×10^{-4} mol L $^{-1}$ (solid line) in THF, along with the difference spectrum (dashed line).

fluorescence spectra taken at the unusually high concentration of 1.2×10^{-2} mol L $^{-1}$ for all four compounds. The spectra are normalized to unit area. In Figure 8b, the emission of SN7c taken at the lower concentration of 2.4×10^{-4} mol L $^{-1}$ is normalized to match the high-energy tail of the spectrum and subtracted. The resulting difference spectrum is also shown as a dashed green line. The same spectra for the other compounds of the series are shown in Figure S7a–c in the SI. It is straightforward to assign the broad difference spectrum between the more and less concentrated solution, centered at 2.4 eV, to an excimer emission (or possibly an aggregate, as the absorption at very high concentrations could not be measured). The relative amounts of excimer emission in the overall spectra are 24, 2, 36, and 8% for SN7a, SN7b, SN7c, and SN7d, respectively. This shows a clear correlation with the PL efficiencies that were 13, 40, 5, and 39% along this series. The compounds showing a high fraction of excimer emission at high concentration are the ones that have the more polar outer thienopyrrole rings and that show a low PL efficiency in dilute solution (10^{-5} mol L $^{-1}$). We recall that in dilute solution we did not observe any evidence of excimer emission, as discussed above. Thus, we conclude that there must be a *nonemissive* species that forms in dilute solution. Evidently, the formation of this species is intimately tied to the polar character of the outer rings in the oligomers. Nonemissive associates that form at lower concentration and that quench PL have been observed previously for derivatives or pyrene.⁴⁵ For the pyrene derivatives, Haedler et al. suggested that these associates may act as dark precursors for emissive excimers that form at higher concentrations. We propose that a similar dark precursor-type species prevails in SN7a and SN7c at low concentrations. From the absence of emission in these compounds, we infer a certain charge-transfer character of this photoexcited species. It seems that at higher concentration, a stronger wave function overlap results that renders the associates weakly emissive. Thus, we finally attribute the difference in PL efficiencies between SN7a and SN7c on one hand and that between SN7b and SN7d on the other hand to the fact that the polar nature of the thienopyrrole fosters electrostatic interaction between at least two like oligomers. Upon photoexcitation of one oligomer, the excitation evidently spreads over both oligomers, yet retains a

certain charge-transfer character that renders it nonemissive at 10^{-5} mol L $^{-1}$.

3.2. Comparison of Heteroaromatic SN7 Series to Acenes and Phenacenes. In addition to being materials suitable for high charge-carrier mobility, heteroacenes have also been reported to be suitable materials for singlet fission. Prominent examples are derivatives of pentacene, in which the outer two phenyl rings have been replaced by thiophene, pyridine, or pyrazine.⁴⁶ It is therefore an obvious question to ask whether the SN7-type heteroacenes presented here may also have potential for singlet fission. Efficient fission of an S_1 state into two T_1 states can only occur if the energy of S_1 is equal to or exceeds twice the energy of T_1

$$E(S_1) \geq 2E(T_1) \quad (1)$$

From Figure 2, we see that S_1 and T_1 are at about 3.0 ± 0.1 and 2.1 ± 0.05 eV, respectively. Thus, it is evident that the SN7 series does not fulfill the requirement for singlet fission. However, it is well known that singlets and triplets evolve differently with chain length and hence it is worth considering whether an oligomer of different length may have potential for singlet fission. We have therefore measured the fluorescence and phosphorescence of the heteroacenes SN3, SN5, and SN7a at 77 K (Figure S4 in the SI). The energies of S_1 and T_1 , taken from the 0–0 peak in emission, are summarized in Figure 9 as a

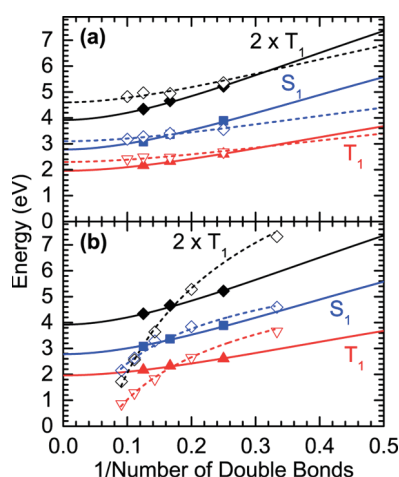


Figure 9. Energies of the S_1 (blue filled squares) and T_1 (red filled triangles) states of SN3, SN5, and SN7a (full symbols, solid lines) as a function of the number of double bonds in the conjugated path, as indicated in Figure 10. Also shown is twice the T_1 energy (black filled diamonds). The data are fitted by eq 2 (solid lines). (a) For comparison, the corresponding energies for the $[n]$ phenacenes phenanthrene, chrysene, picene, and fulminene are also shown (open symbols), as well as their fit to eq 2 (dotted lines). (b) For comparison, the corresponding energies for the acenes benzene, naphthalene, anthracene, tetracene, and pentacene are shown, as well as an empirical fit according to $E(N) = a - b \ln(N + 1)$ to serve as a guide to the eye.

function of inverse number of double bonds in the conjugation path, as illustrated in Figure 10. For ease of comparison, twice the energy of T_1 is also shown. To allow for extrapolation to long chain lengths, we modeled the dependence of excited-state energies E_N on the number of double bonds in the framework of the coupled oscillator model.^{27–29} Thus, we employ

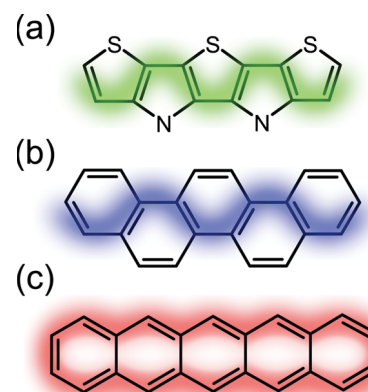


Figure 10. Comparison of the chemical structures of (a) five-membered S,N-heteroacene SN5, (b) $[5]$ phenacene, and (c) pentacene. The double bonds in the conjugated path are indicated in color.

$$E_N = E_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \text{ with } \beta < 0 \quad (2)$$

where N is the number of double bonds in the conjugated system and β denotes the coupling constant of the individual oscillators. For an infinitely long system, E_N converges to $E_\infty = E_0 + 2\beta$.

It is evident that eq 1 will not hold for any oligomer length of this series. Given the strong interest in materials for singlet fission and the observation of singlet fission in other heteroacenes, it is worthwhile considering which particular feature in the chemical structure of these S,N-type heteroacenes prevents them from being suitable. We shall first examine whether the high number of heteroatoms is of relevance by comparing the S,N-heteroacenes to phenacenes. Phenacenes, that is, the series phenanthrene, chrysene, picene, and fulminene, are structural analogues to the S,N-heteroacenes SN3–SN6, if we replace one carbon–carbon double bond per ring with a heteroatom. In Figure 9a, the evolution of the singlet and triplet excited states of $[n]$ phenacenes with chain length is shown. The values are taken from Okamoto et al.⁴² The same type of evolution, well modeled as coupled oscillators (eq 2), is observed than for the S,N-heteroacenes. Therefore, the presence of heteroatoms in the S,N series cannot be held responsible for unsuitably high triplet T_1 energies or, conversely, too low singlet S_1 energies. To get further insight, let us consider the chain-length evolution of acenes, shown in Figure 9b. The excited states of acenes, documented in the book by Birks,⁴⁷ show an entirely different evolution with chain length. Three features of this different evolution are striking and shall be addressed one by one.

- The evolution cannot be reflected by the coupled oscillator model (eq 2).
- For the limit of infinite chain length, the energies of T_1 and S_1 tend to zero.
- This vanishing gap is reached with a shorter chain length for the T_1 state than for the S_1 state.

Regarding the unusual chain-length evolution, we note that eq 2, which gives the energies of the eigenmodes of N coupled oscillators, is a very fundamental expression of wide applicability. It only assumes that there are N oscillators of a certain eigenenergy that are coupled by a certain spring constant and that there are no changes in the oscillators or their

coupling as their number increases. If the acenes cannot be modeled by this expression, then this implies that the nature, and thus the eigenenergy, of the oscillators or their coupling are altered as the chain length increases. This simple reasoning is indeed confirmed by sophisticated quantum chemical calculations that indicate a change in the character of the excited states in longer acenes toward a more multiradical character.^{48,49} Detailed calculations also confirm the very small or even vanishing gap for S_1 and T_1 for infinitely long acenes.⁵⁰ Acenes and phenacenes may also be seen as graphene nanoribbons in zigzag and armchair conformations, respectively, in the limiting case of a rather narrow ribbon width of one phenyl ring. Although, in this extreme case, a finite gap and thus a semiconducting behavior are predicted for the armchair configuration (mimicked by phenacenes), a vanishing gap and metallic properties are calculated for the zigzag configuration (mimicked by acenes).^{51–53} The fundamentally different evolution with chain length that we observe for the acenes compared to the phenacenes (and S,N-heteroacenes) may therefore be attributed to differences in the symmetry of the molecular structure. Nevertheless, the fact that the energies of S_1 and T_1 both tend to zero for acenes in the infinite chain limit does, in itself, not account for the crossing between the energy of S_1 and 2 times the energy of T_1 that is required for efficient singlet fission. To allow for this crossing, the T_1 -state energy needs to converge to 0 at a shorter chain length than the S_1 state. It seems that this crucial requirement is enabled in the acenes for increasing chain length by their increasingly biradical character. In chromophores with biradical character, the T_1 state is known to be at a significantly lower energy than in other chromophores.^{54,55} For this reason, Michl and co-workers have repeatedly highlighted the potential of biradicaloids for singlet fission.^{54–56}

4. CONCLUSIONS

Thus, in summary, we have spectroscopically investigated the singlet and triplet excited states of a series of SN7 heteroacenes. We found that the compounds SN7b and SN7d, which are terminated by thienothiophene units, show higher PL efficiencies than the compounds SN7a and SN7c, which are terminated by thienopyrrole groups. The thienopyrrole endcaps evidently promote interactions between the oligomers, which results in the formation of weakly emissive excimers at higher concentrations and nonemissive associates at lower concentrations. Thus, the degree of intermolecular interaction can be conveniently tuned by changing between thienothiophene and thienopyrrole endcaps without inducing any major changes to the energies of the excited singlet and triplet states. For applications requiring high PL efficiencies,^{57,58} the SN7 heteroacenes with thienothiophene endcaps may be preferential, whereas derivatives with thienopyrrole groups may be desirable for applications that benefit from strong intermolecular interactions, such as field-effect transistors^{59–61} and solar cells.^{7–9,62–64}

To assess whether this class of heteroacenes may be suitable for singlet fission,^{10–13} the evolution of singlet and triplet energies with oligomer length was considered. We find that the energy difference between S_1 and $2T_1$ reduces with chain length, albeit to a value of 1.2 eV for the infinite chain limit, which is far too high to allow for even thermally activated singlet fission. By comparing the SN7 heteroacenes to phenacenes, we conclude that this high gap is not peculiar to the presence of the heteroatoms. Rather, comparison to acenes

suggests that a reduction or even reversal of the S_1 – $2T_1$ gap requires a certain degree of a biradical character in the ground-state wave function. Future synthetic work for heteroacenes with potential for singlet fission will therefore aim to stabilize such a biradical character by including appropriate structural elements.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcb.7b02935.

Franck–Condon modeling of the RT emission spectra at 10^{-5} mol L⁻¹ (Figure S1); associated Franck–Condon fit parameters (Table S1); Franck–Condon modeling of the 77 K emission spectra in 10^{-7} mol L⁻¹ (Figure S2); calculations of the electronic-transition dipole moments (Figure S3); phosphorescence and fluorescence spectra for SN3, SN5, and SN7 in MTHF at 77 K (Figure S4); radiative and nonradiative decay rates for the SN series (Figure S5); absorption spectra as a function of concentration (Figure S6); emission spectra at different concentrations and their difference spectra (Figure S7) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de.

ORCID

Anna Köhler: 0000-0001-5029-4420

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft through GRK1640 “Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems”, as well as from the Bayerisches Staatsministerium für Bildung und Kultus, Wissenschaft und Kunst through the project “SolTechGoHybrid”. They further thank S. Athanasopoulos for helpful comments regarding the quantum chemical calculations and S. Wedler and T. Unger for assistance in the photoinduced absorption measurements. They also thank the anonymous referee for his thoughtful suggestions.

■ REFERENCES

- (1) Mei, J. G.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z. N. Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6724–6746.
- (2) Jiang, W.; Li, Y.; Wang, Z. H. Heteroarenes as High Performance Organic Semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6113–6127.
- (3) Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S. W.; Chao, T. H.; Goto, K.; Islam, M. M.; Yuan, C. H.; Tao, Y. T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. The Synthesis, Crystal Structure and Charge-Transport Properties of Hexacene. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574–578.
- (4) Anthony, J. E. Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- (5) Liang, Z.; Tang, Q.; Mao, R. X.; Liu, D. Q.; Xu, J. B.; Miao, Q. The Position of Nitrogen in N-Heteropentacenes Matters. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5514.
- (6) Liang, Z.; Tang, Q.; Xu, J. B.; Miao, Q. A. Soluble and Stable N-Heteropentacenes with High Field-Effect Mobility. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535–1539.

- (7) Kast, H.; Mishra, A.; Schulz, G. L.; Urdanpilleta, M.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. Acceptor-Substituted S,N-Heteropentacenes of Different Conjugation Length: Structure-Property Relationships and Solar Cell Performance. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3414–3424.
- (8) Mishra, A.; Popovic, D.; Vogt, A.; Kast, H.; Leitner, T.; Walzer, K.; Pfeiffer, M.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. A-D-a-Type S, N-Heteropentacenes: Next-Generation Molecular Donor Materials for Efficient Vacuum-Processed Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7217–7223.
- (9) Wetzol, C.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Walzer, K.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. Development of Strongly Absorbing S,N-Heterohexacene-Based Donor Materials for Efficient Vacuum-Processed Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3715–3725.
- (10) Chen, Y.; Shen, L.; Li, X. Y. Effects of Heteroatoms of Tetracene and Pentacene Derivatives on Their Stability and Singlet Fission. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5700–5708.
- (11) Bhattacharyya, K.; Pratik, S. M.; Datta, A. Small Organic Molecules for Efficient Singlet Fission: Role of Silicon Substitution. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25696–25702.
- (12) Damrauer, N. H.; Snyder, J. L. Symmetry-Directed Control of Electronic Coupling for Singlet Fission in Covalent Bis-Acene Dimers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4456–4462.
- (13) Ito, S.; Nakano, M. Theoretical Molecular Design of Heteroacenes for Singlet Fission: Tuning the Diradical Character by Modifying Z-Conjugation Length and Aromaticity. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 148–157.
- (14) Ghosh, S.; Li, X. Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Control of H- and J-Type π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.
- (15) Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Moller, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410.
- (16) Gierschner, J.; Park, S. Y. Luminescent Distyrylbenzenes: Tailoring Molecular Structure and Crystalline Morphology. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5818–5832.
- (17) Hestand, N. J.; Spano, F. C. Molecular Aggregate Photophysics Beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 341–350.
- (18) Safont-Sempere, M. M.; Fernandez, G.; Würthner, F. Self-Sorting Phenomena in Complex Supramolecular Systems. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814.
- (19) Bai, L.; et al. A Quinoxaline Based N-Heteroacene Interfacial Layer for Efficient Hole-Injection in Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nanoscale* **2015**, *7*, 11531–11535.
- (20) Wetzol, C.; Brier, E.; Vogt, A.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. Fused Thiophene-Pyrrole-Containing Ring Systems up to a Heterodecacene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12334–12338.
- (21) Xin, Q.; Duhm, S.; Hosoumi, S.; Ueno, N.; Tao, X. T.; Kera, S. Impact of Nitrogen Substitution and Molecular Orientation on the Energy-Level Alignment of Heteroacene Films. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15502–15508.
- (22) Zhang, J.; Wang, C. Y.; Long, G. K.; Aratani, N.; Yamada, H.; Zhang, Q. C. Fusing N-Heteroacene Analogues into One “Kinked” Molecule with Slipped Two-Dimensional Ladder-Like Packing. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1309–1313.
- (23) Zhang, Y. B.; Shi, J. L.; He, X. D.; Tu, G. L. All-Thiophene-Substituted N-Heteroacene Electron-Donor Materials for Efficient Organic Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13519–13524.
- (24) Wetzol, C.; Vogt, A.; Rudnick, A.; Mena-Osteritz, E.; Köhler, A.; Bäuerle, P. Thiophene-Pyrrole Containing S,N-Heteroheptacenes, Part I: Synthesis, Optical, and Electrochemical Characterisation. *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 1629.
- (25) Wetzol, C. Novel Thiophene-Pyrrole-Containing S,N-Heteroacenes: Synthesis, Characterization, and Application in Organic Solar Cells. Dissertation, University of Ulm, 2016.
- (26) Frisch, M. J., et al. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (27) Köhler, A.; Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.
- (28) Dähne, S.; Radeaglia, R. Revision of Lewis-Calvin Rule for Characterization of Vinylogous and Polyene and Polymethine Resembling Compounds. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 3673.
- (29) Gilbert, N. L.; Calvin, M. The Color of Organic Substances. *Chem. Rev.* **1939**, *25*, 273–328.
- (30) de Melo, J. S.; Burrows, H. D.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Monkman, A. P. Photophysics of Thiophene Based Polymers in Solution: The Role of Nonradiative Decay Processes. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1550–1556.
- (31) Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*; University Science Books, 2010.
- (32) Kölle, P.; Schnappinger, T.; de Vivie-Riedle, R. Deactivation Pathways of Thiophene and Oligothiophenes: Internal Conversion Versus Intersystem Crossing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7903–7915.
- (33) Beljonne, D.; Shuai, Z.; Pourtois, G.; Bredas, J. L. Spin-Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Conjugated Polymers: A Configuration Interaction Description. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3899–3907.
- (34) Pop, S. C.; Beu, T. A. Vibrations of Polythiophenes. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *995*, 66–74.
- (35) Hildner, R. Investigation of the Photophysical Properties of π -Conjugated Polymers. Dissertation, University of Bayreuth, 2008.
- (36) Bässler, H.; Schweitzer, B. Site-Selective Fluorescence Spectroscopy of Conjugated Polymers and Oligomers. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 173–182.
- (37) Hildner, R.; Lemmer, U.; Scherf, U.; Köhler, J. Continuous-Wave Two-Photon Spectroscopy on a Ladder-Type Conjugated Polymer. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 213–217.
- (38) Khan, A. L. T. Analysis of Electron-Phonon Coupling from the Luminescence of Conjugated Polymers. Dissertation, University of Cambridge, 2005.
- (39) Degli Esposti, A.; Moze, O.; Taliani, C.; Tomkinson, J. T.; Zamboni, R.; Zerbetto, F. The Intramolecular Vibrations of Prototypical Polythiophenes. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9704–9718.
- (40) Panzer, F.; Sommer, M.; Bässler, H.; Thelakkat, M.; Köhler, A. Spectroscopic Signature of Two Distinct H-Aggregate Species in Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2015**, *48*, 1543–1553.
- (41) Yamakita, Y.; Kimura, J.; Ohno, K. Molecular Vibrations of [N]Oligoacenes (N = 2–5 and 10) and Phonon Dispersion Relations of Polyacene. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, No. 064904.
- (42) Okamoto, H.; Yamaji, M.; Gohda, S.; Sato, K.; Sugino, H.; Satake, K. Photochemical Synthesis and Electronic Spectra of Fulminene ([6]Phenacene). *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 147–159.
- (43) Becker, R. S.; deMelo, J. S.; Macanita, A. L.; Elisei, F. Comprehensive Evaluation of the Absorption, Photophysical, Energy Transfer, Structural, and Theoretical Properties of Alpha-Oligothiophenes with One to Seven Rings. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18683–18695.
- (44) Mohanty, M. E.; Madhu, C.; Reddy, V. L.; Paramasivam, M.; Bangal, P. R.; Rao, V. J. Direct Observation of the Rise of Delayed Fluorescence in Dithienylbenzothiadiazole and Its Role in the Excited State Dynamics of a Donor-Acceptor-Donor Molecule. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 9118–9127.
- (45) Haedler, A. T.; Misslitz, H.; Buehlmeier, C.; Albuquerque, R. Q.; Köhler, A.; Schmidt, H. W. Controlling the π -Stacking Behavior of Pyrene Derivatives: Influence of H-Bonding and Steric Effects in Different States of Aggregation. *Chemphyschem* **2013**, *14*, 1818–1829.
- (46) Zhang, Y. D.; Wu, Y. S.; Xu, Y. Q.; Wang, Q.; Liu, K.; Chen, J. W.; Cao, J. J.; Zhang, C. F.; Fu, H. B.; Zhang, H. L. Excessive Exoergicity Reduces Singlet Exciton Fission Efficiency of Heteroacenes in Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6739–6745.
- (47) Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley-Interscience: London, New York, 1970.
- (48) Horn, S.; Lischka, H. A Comparison of Neutral and Charged Species of One- and Two-Dimensional Models of Graphene

Nanoribbons Using Multireference Theory. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, No. 054302.

(49) Plasser, F.; Pasalic, H.; Gerzabek, M. H.; Libisch, F.; Reiter, R.; Burgdorfer, J.; Müller, T.; Shepard, R.; Lischka, H. The Multiradical Character of One- and Two-Dimensional Graphene Nanoribbons. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2581–2584.

(50) Yang, Y.; Davidson, E. R.; Yang, W. T. Nature of Ground and Electronic Excited States of Higher Acenes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, *113*, E5098–E5107.

(51) Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2748–2754.

(52) Ezawa, M. Peculiar Width Dependence of the Electronic Properties of Carbon Nanoribbons. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, No. 045432.

(53) Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Edge State in Graphene Ribbons: Nanometer Size Effect and Edge Shape Dependence. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954–17961.

(54) Akdag, A.; Havlas, Z.; Michl, J. Search for a Small Chromophore with Efficient Singlet Fission: Biradicaloid Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14624–14631.

(55) Smith, M. B.; Michl, J. Singlet Fission. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.

(56) Smith, M. B.; Michl, J. Recent Advances in Singlet Fission. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361–386.

(57) Kim, B.; Park, Y.; Lee, J.; Yokoyama, D.; Lee, J. H.; Kido, J.; Park, J. Synthesis and Electroluminescence Properties of Highly Efficient Blue Fluorescence Emitters Using Dual Core Chromophores. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 432–440.

(58) Lee, H.; Kim, B.; Kim, S.; Kim, J.; Lee, J.; Shin, H.; Lee, J. H.; Park, J. Synthesis and Electroluminescence Properties of Highly Efficient Dual Core Chromophores with Side Groups for Blue Emission. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4737–4747.

(59) Mukhopadhyay, T.; Puttaraju, B.; Senanayak, S. P.; Sadhanala, A.; Friend, R.; Faber, H. A.; Anthopoulos, T. D.; Salzner, U.; Meyer, A.; Patil, S. Air-Stable N-Channel Diketopyrrolopyrrole Diketopyrrolopyrrole Oligomers for High Performance Ambipolar Organic Transistors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 25415–25427.

(60) Odajima, T.; Ashizawa, M.; Konosu, Y.; Matsumoto, H.; Mori, T. The Impact of Molecular Planarity on Electronic Devices in Thienoisindigo-Based Organic Semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 10455–10467.

(61) Wetzol, C.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Liess, A.; Stolte, M.; Würthner, F.; Bäuerle, P. Synthesis and Structural Analysis of Thiophene-Pyrrole-Based S,N-Heteroacenes. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 362–365.

(62) Athanasopoulos, S.; Tscheuschner, S.; Bäessler, H.; Köhler, A. Efficient Charge Separation of Cold Charge-Transfer States in Organic Solar Cells through Incoherent Hopping. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2093–2098.

(63) Zhang, J.; Jakowetz, A.; Li, G.; Di, D.; Menke, S. M. M.; Rao, A.; Friend, R.; Bakulin, A. A. On the Energetics of Bound Charge-Transfer States in Organic Photovoltaics. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 11949–11959.

(64) Hahn, T.; Tscheuschner, S.; Saller, C.; Strohmriegel, P.; Boregowda, P.; Mukhopadhyay, T.; Patil, S.; Neher, D.; Bäessler, H.; Köhler, A. Role of Intrinsic Photogeneration in Single Layer and Bilayer Solar Cells with C60 and PCBM. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25083–25091.

Supplementary Information

Spectroscopic Study of Thiophene-Pyrrole Containing S,N-Heteroheptacenes with Comparison to Acenes and Phenacenes

*Alexander Rudnick, Christoph Wetzel, Steffen Tscheuschner, Holger Schmalz, Astrid Vogt, Andreas Greiner, H. Bäessler, Elena Mena-Osteritz, Peter Bäuerle, Anna Köhler**

A. Rudnick, Steffen Tscheuschner, Prof. A. Köhler
Experimental Physics II and Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF)
University of Bayreuth, Universitaetsstrasse 30
95440 Bayreuth, Germany
E-Mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de

C. Wetzel, A. Vogt, Dr. E. Mena-Osteritz, Prof. P. Bäuerle
Institute of Organic Chemistry II and Advanced Materials,
University of Ulm, Albert-Einstein-Allee 11
89081 Ulm, Germany

H. Schmalz, A. Greiner,
Macromolecular Chemistry II and Bavarian Polymer Institute
University of Bayreuth, Universitaetsstrasse 30
95440 Bayreuth, Germany

H. Bäessler,
Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF)
University of Bayreuth, Universitaetsstrasse 30
95440 Bayreuth, Germany

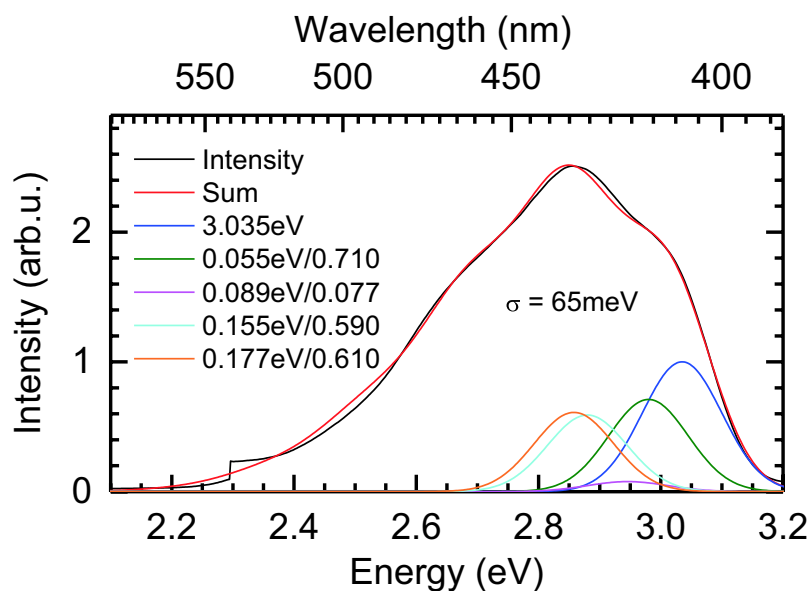


Figure S1a: Room temperature emission spectrum of 10^{-5} mol/l SN7a solution in THF (black curve) with Franck-Condon-Analysis (red curve) and contributing vibrational modes

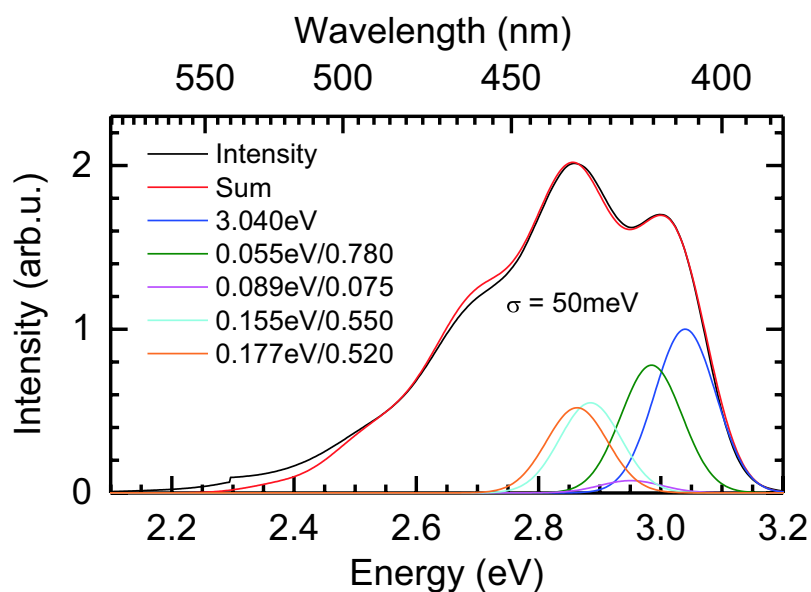


Figure S1b: Room temperature emission spectrum of 10^{-5} mol/l SN7b solution in THF (black curve) with Franck-Condon-Analysis (red curve) and contributing vibrational modes

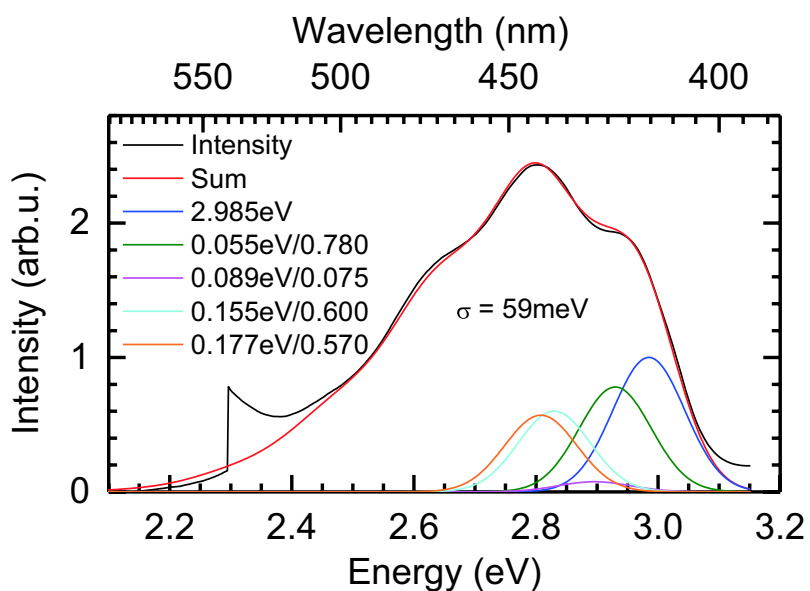


Figure S1c: Room temperature emission spectrum of 10^{-5} mol/l SN7c solution in THF (black curve) with Franck-Condon-Analysis (red curve) and contributing vibrational modes. (The feature at 2.3 eV is an artefact due to a filter change in the spectrometer)

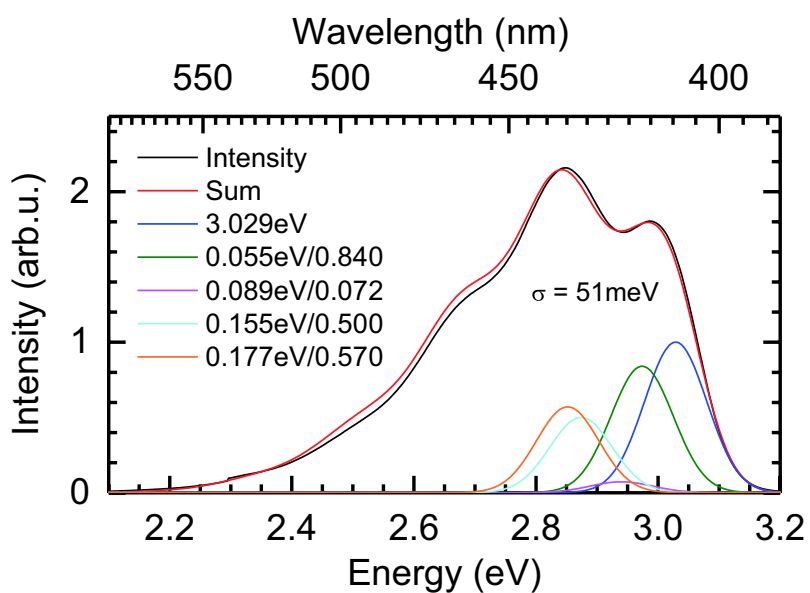


Figure S1d: Room temperature emission spectrum of 10^{-5} mol/l SN7d solution in THF (black curve) with Franck-Condon-Analysis (red curve) and contributing vibrational modes

Table S1: Franck-Condon fit parameters of the room temperature emission spectra of SN7a to SN7d

	$\hbar\omega_1$ (meV)	S_1	$\hbar\omega_2$ (meV)	S_2	$\hbar\omega_3$ (meV)	S_3	$\hbar\omega_4$ (meV)	S_4	σ (meV)	E_{Rel} (meV)
SN7a	55	0.71	89	0.077	155	0.59	177	0.61	65	245
SN7b	55	0.78	89	0.075	155	0.55	177	0.52	50	227
SN7c	55	0.78	89	0.075	155	0.60	177	0.57	59	243
SN7d	55	0.84	89	0.072	155	0.50	177	0.57	51	231

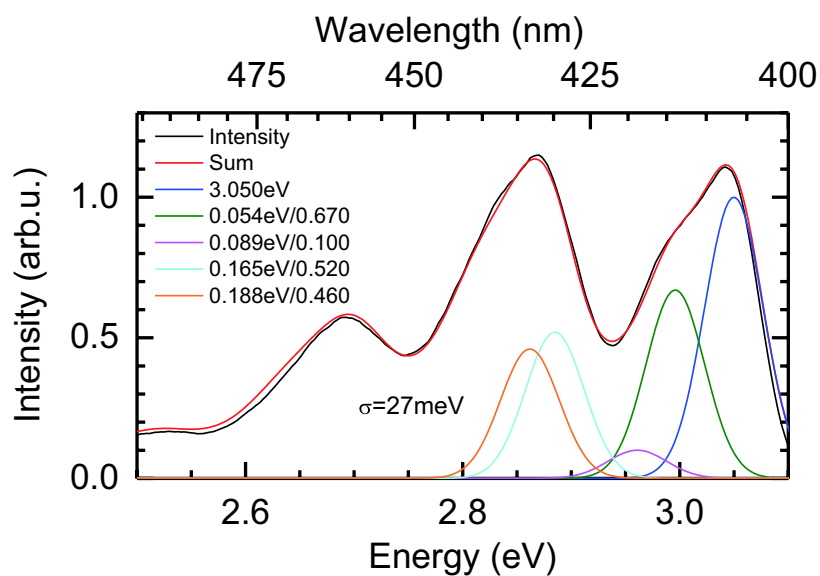


Figure S2a: 77K emission spectrum of 10^{-7} mol/l SN7b solution in THF (black curve) with Franck-Condon-Analysis (red curve) and contributing vibrational modes

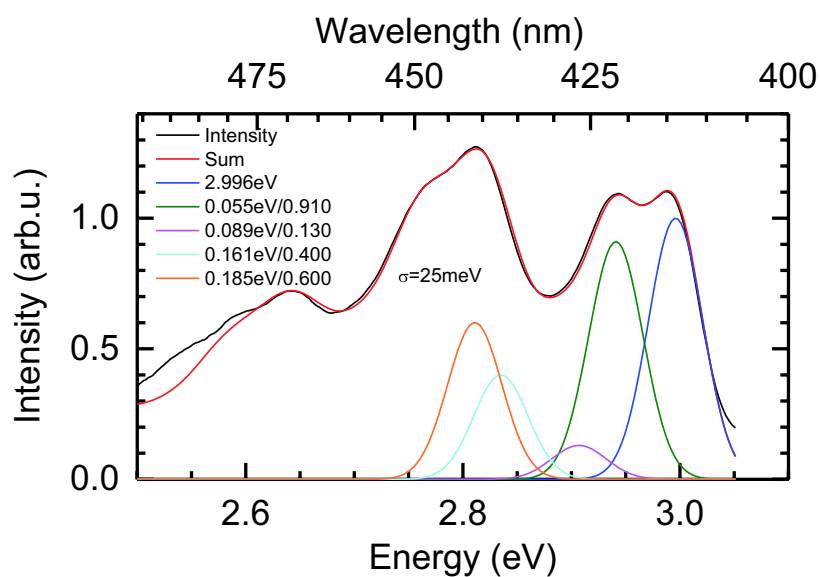


Figure S2b: 77K emission spectrum of 10^{-7} mol/l SN7c solution in THF (black curve) with Franck-Condon-Analysis (red curve) and contributing vibrational modes

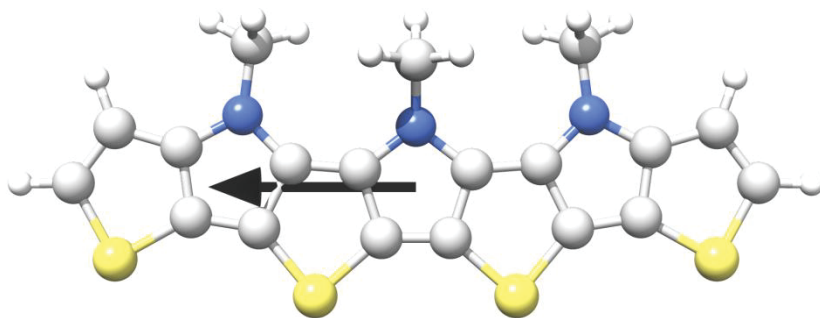


Figure S3a: Electronic transition dipole moment in SN7a from ground to first excited state

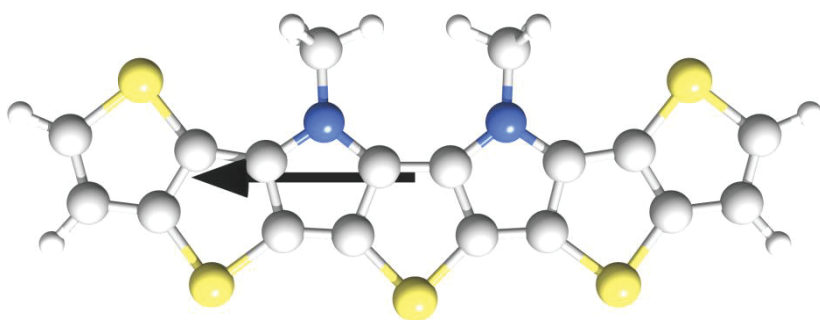


Figure S3b: Electronic transition dipole moment in SN7b from ground to first excited state

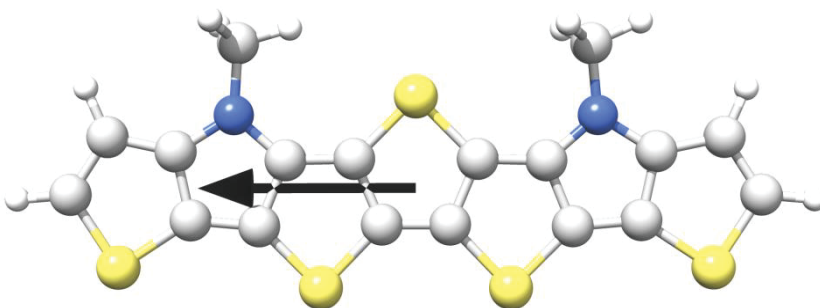


Figure S3c: Electronic transition dipole moment in SN7c from ground to first excited state

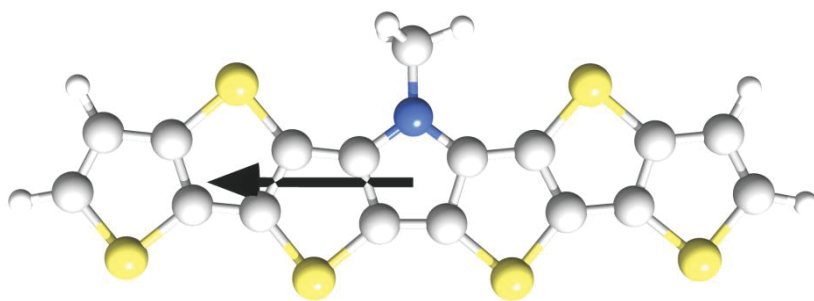


Figure S3d: Electronic transition dipole moment in SN7d from ground to first excited state

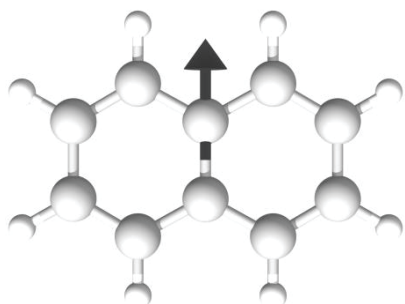


Figure S3e: Electronic transition dipole moment in Naphthalene from ground to first excited state

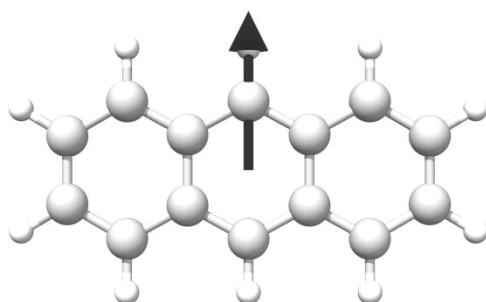


Figure S3f: Electronic transition dipole moment in Anthracene from ground to first excited state

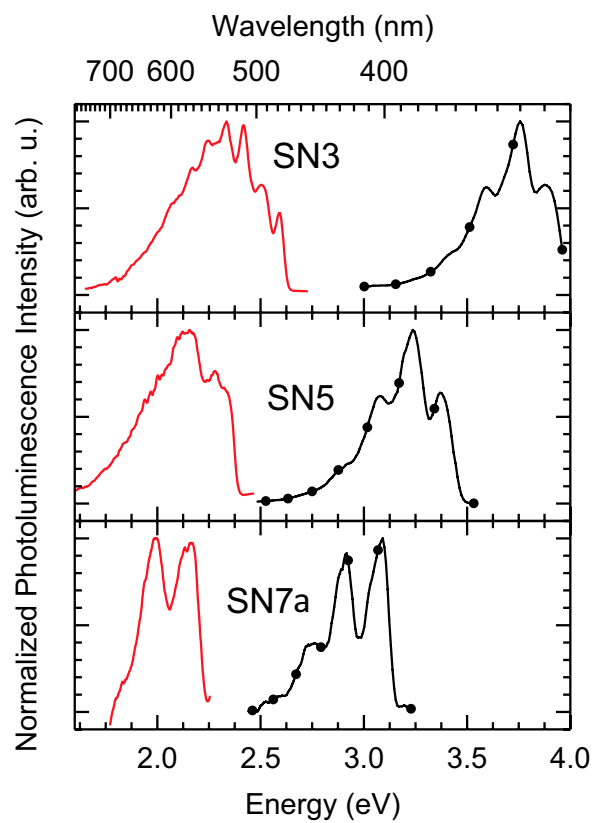


Figure S4 The phosphorescence (red solid lines) and fluorescence (black lines with dots) for the oligomers SN3, SN5 and SN7a, taken in frozen MTHF solution at 77 K.

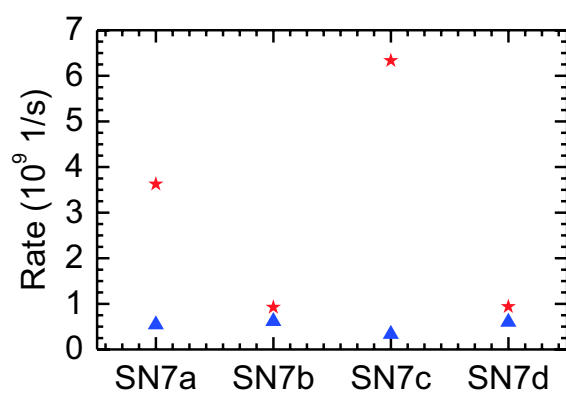


Figure S5: Radiative (blue triangles) and non-radiative (red stars) decay rates in compounds SN7a to SN7d

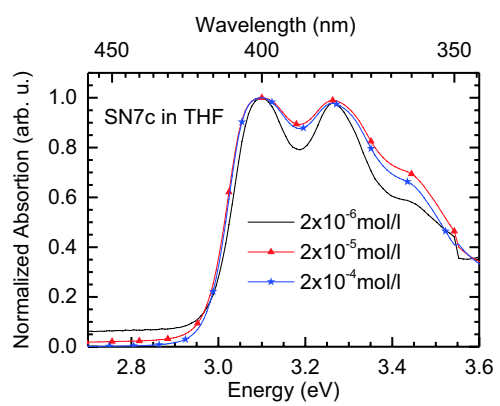


Figure S6: Absorption spectrum of SN7c in THF at different concentrations

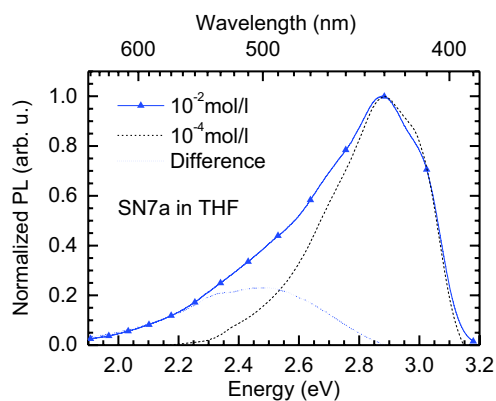


Figure S7a: Emission spectra of SN7a at $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ and $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ in THF, along with the difference spectrum

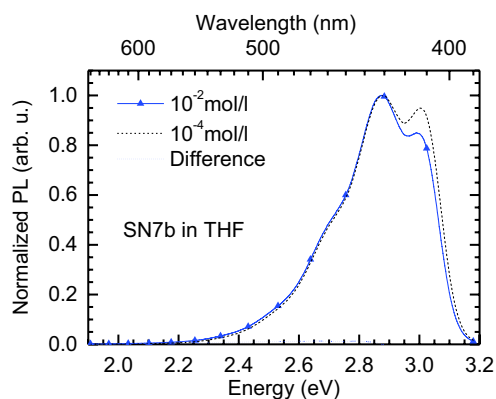


Figure S7b: Emission spectra of SN7b at $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ and $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ in THF, along with the difference spectrum

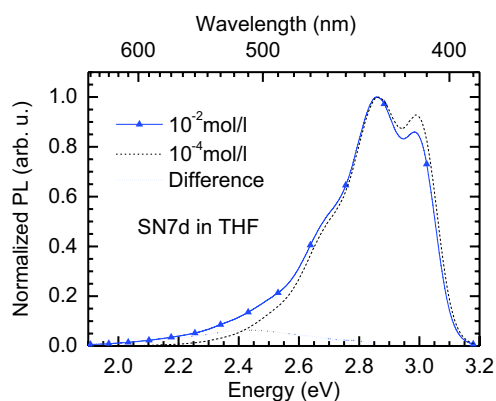


Figure S7c: Emission spectra of SN7d at $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ and $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ in THF, along with the difference spectrum

7.5 Interplay of localized pyrene chromophores and π -conjugation in novel poly(2,7-pyrene) ladder polymers

Alexander Rudnick, Kim-Julia Kass, Eduard Preis, Ullrich Scherf, Heinz Bässler, Anna Köhler

Veröffentlicht in:

The Journal of Chemical Physics **146**, 174903 (2017)

DOI: 10.1063/1.4982046

Interplay of localized pyrene chromophores and π -conjugation in novel poly(2,7-pyrene) ladder polymers

Alexander Rudnick,^{1,a)} Kim-Julia Kass,^{2,a)} Eduard Preis,² Ullrich Scherf,² Heinz Bässler,³ and Anna Köhler^{1,3,b)}

¹Experimental Physics II, University of Bayreuth, Universitaetsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

²Macromolecular Chemistry, Bergische Universität Wuppertal, Gauss-Strasse 20, 42119 Wuppertal, Germany

³Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, Universitaetsstrasse 30, 95440 Bayreuth, Germany

(Received 23 February 2017; accepted 11 April 2017; published online 4 May 2017)

We present a detailed spectroscopic study, along with the synthesis, of conjugated, ladder-type 2,7-linked poly(pyrene)s. We observe a delocalization of the first singlet excited state along the polymer backbone, i.e., across the 2,7 linkage in the pyrene moiety, in contrast to earlier studies on conjugated 2,7-linked poly(pyrene)s without ladder structure. The electronic signature of the pyrene unit is, however, manifested in an increased lifetime and reduced oscillator strength as well as a modified vibronic progression in absorption of the singlet state compared to a ladder-type poly(*para*-phenylene) (MeLPPP). Furthermore, the reduced oscillator strength and increased lifetime slow down Förster-type energy transfer in films, where this transfer occurs to sites with increasing inter-chain coupling of H-type nature. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4982046>]

I. INTRODUCTION

π -conjugated, aromatic ladder polymers are unique polymeric chromophores since they allow for an investigation of electronic properties free from any mutual distortion of their aromatic building blocks resulting from twisting of single-bonded links between neighboring rings.^{1–13} Since the development of an efficient synthetic scheme towards ladder-type poly(*para*-phenylene) (LPPP),^{14–16} the LPPP ladder polymer and a couple of LPPP derivatives have been intensely investigated as prototypical π -conjugated polymers. LPPP and related derivatives show well-structured, almost mirror-symmetrical absorption and emission features together with an extraordinarily small reorganization energy upon optical excitation and a concomitant low Stokes shift between the 0–0 features in the absorption of about 20 meV as well as an almost negligible solvatochromism due to its non-polar chemical nature.¹⁷ Aromatic ladder polymers with their structurally defined, rigid backbone also open up promising application potential as active material of optoelectronic devices including organic light emitting diodes (OLEDs) and solid state lasers.^{18–20}

The electronic consequences of an introduction of substituents into the nodal plane positions of the electronic frontier orbitals of the pyrene chromophore (2-substitution or 2,7-disubstitution) have been investigated and reported in detail.^{21–25} Single-stranded pyrene dimers and trimers composed of 2,7-linked pyrene building blocks have been synthesized and reported by Müllen and co-workers.²⁶ The authors claimed that linking together the pyrene chromophores at their nodal plane positions of the frontier orbitals (2- and 7-positions) leads to an ensemble with electronically decoupled

aromatic units in the oligomers thus resulting in an electronic situation that fundamentally differs from oligo(*para*-phenylene)s and related oligoarylenes. The Müllen group also described soluble, core-alkylated poly(2,7-pyrene)s made in a transition metal-catalysed aryl-aryl coupling scheme.²⁷ Again, the authors discussed the electronic properties of the resulting polymers in terms of electronically decoupled pyrene subunits.

Based on these assumptions, we followed the idea to construct fully planarized, double-stranded 2,7-pyrene ladder polymers that are composed of an electronic backbone without any significant mutual distortion at pyrene-pyrene connections. In our ladder polymers, the pyrene-phenylene-pyrene motifs are incorporated into a double-stranded ladder framework. In 2015, Zhu *et al.* already presented a first synthetic approach towards pyrene-based ladder polymers, one of them with a *spiro*-center at the methylene bridge, but without any detailed discussion of their optical and electronic properties.²⁸ The authors related differences of the optical properties of their pyrene-based ladder polymers and LPPP to the presence of structural defects. Primary goal of our study is now to extract a detailed and deeper insight into the electronic properties of pyrene-based oligomers and polymers that are linked together in their nodal plane positions.

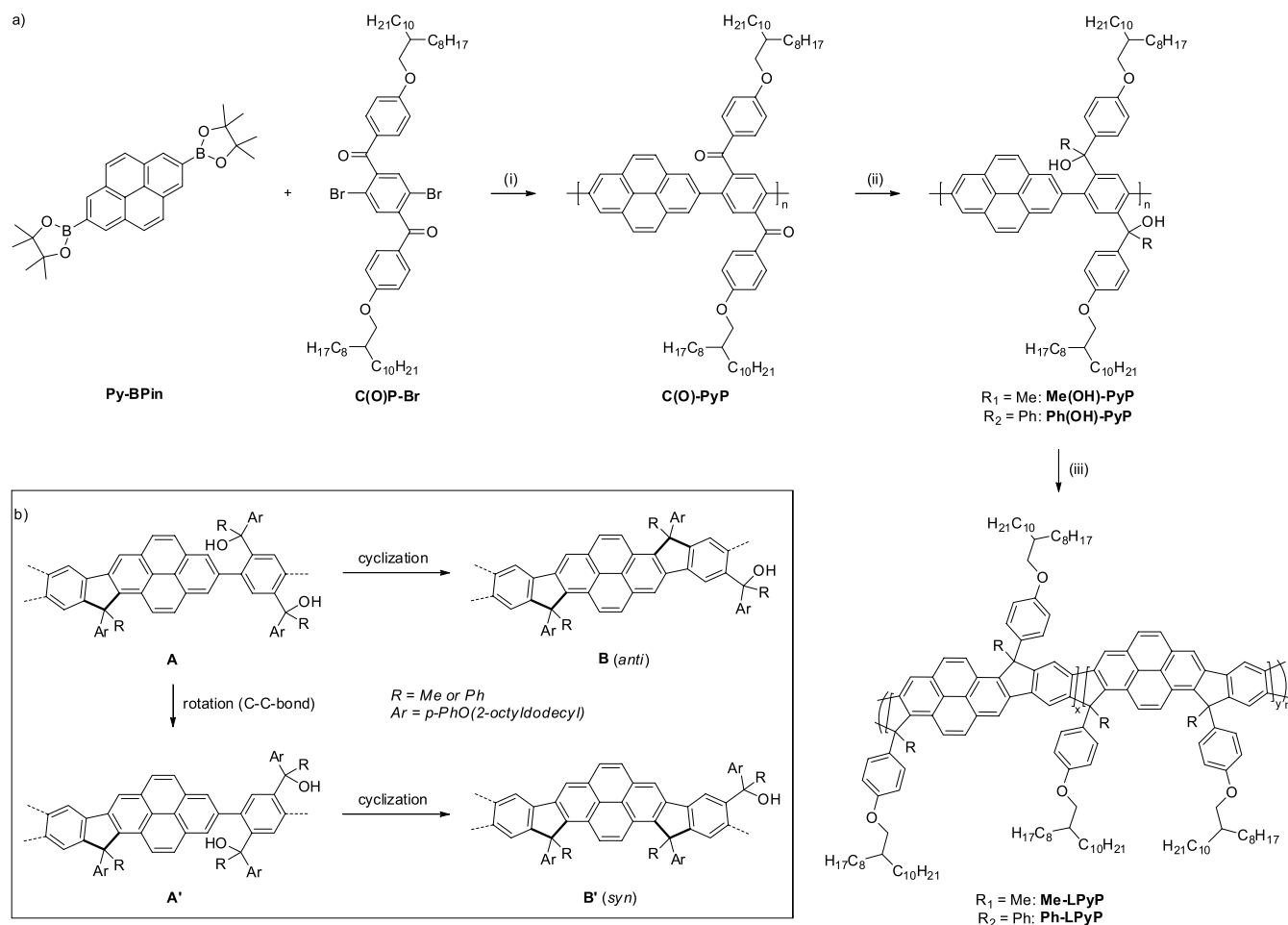
II. EXPERIMENTAL

A. Synthetic approach

Scheme 1(a) presents the synthetic pathway towards the pyrene-based (Py) ladder polymers Me-LPyP and Ph-LPyP. The synthesis of our ladder polymers follows the well-established strategy that has been initially developed for poly(*para*-phenylene) ladder polymers (LPPP):^{14–16} (i) Synthesis of a polyketone precursor, (ii) complete reduction of the keto groups, and (iii) alkylating ring closure after Friedel-Crafts. Here, the polyketone precursor

^{a)}A. Rudnick and K.-J. Kass contributed equally to this work.

^{b)}E-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de



SCHEME 1. (a) Synthesis of the pyrene-based ladder polymers: (i) Na₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, n-BuOH/water/toluene, 120 °C, 48 h; (ii) R₁ = Me: MeLi (1.6 M in DEE), THF/toluene, rt, 16 h; R₂ = Ph: PhLi (1.8 M in DBE), THF/toluene, rt, 16 h; (iii) BF₃·OEt₂, DCM, rt, 2 h; (b) formation of the two possible regioisomeric repeat units.

C(O)-PyP was prepared by a Suzuki-type polycondensation^{15,29} of the commercially available (4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrene (**Py-BPin**) and 2,5-dibromo-1,4-di[4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl]benzene (**C(O)P-Br**). The dibrominated terephthalophenone monomer was synthesized in an iron(III) chloride-catalyzed Friedel-Crafts-acylation reaction¹⁵ between 2,5-dibromo-terephthaloyl chloride and [(2-octyldodecyl)oxy]benzene. The phenol ether was made by etherification³⁰ of phenol with 2-octyldodecyl iodide. Detailed synthesis and characterization data of **C(O)P-Br**, including nuclear magnetic resonance (NMR) spectra, are presented in the [supplementary material](#). After Soxhlet extraction, **C(O)-PyP** was obtained as a powder in 83% yield (chloroform fraction). In the second post-polymerization reduction step, the corresponding polyalcohols **Me(OH)-PyP** and **Ph(OH)-PyP** were generated by reducing **C(O)-PyP** with methylolithium¹⁴ (MeLi: 1.6 M solution diethyl ether) or phenyllithium¹⁶ (PhLi: 1.8 M solution in di(*n*-butyl) ether), respectively. After aqueous workup, evaporation of solvents, and drying, the polyalcohols were directly converted into the corresponding ladder polymers **Me-LPyP** and **Ph-LPyP** by cyclization using boron trifluoride (BF₃) etherate as Lewis acid.^{14,16} Aqueous workup and subsequent Soxhlet extraction yielded the yellow colored, strongly blue fluorescent ladder polymers in 79% (**Me-LPyP**)

or 84% (**Ph-LPyP**) with regard to the amount of polyketone used (chloroform fraction). Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC) measurements using THF as eluent: M_n = 9900/M_w = 15 000 g/mol for **Me-LPyP** and M_n = 8600/M_w = 11 800 g/mol for **Ph-LPyP**, with low polydispersity numbers (PD = 1.52 for **Me-LPyP** and PD = 1.37 for **Ph-LPyP**, respectively). Corresponding ladder polymers containing shorter, linear decyl side chains at the phenyl substituents showed much lower molecular weights of M_n < 3300 g/mol, most probably due to a limited solubility of monomers and/or polymers during the Suzuki-type polycondensation. Scheme 1(b) depicts the expected *anti*- and *syn*-regioisomeric repeat units (**B** and **B'**) that can be formed during the cyclization step.²⁸ This aspect was also investigated by Rault-Berthelot³¹ and Müllen³² for fluorene-indenofluorene-based *spiro*-type oligomers and poly(*para*-phenylene-*alt*-9,10-anthrylene) ladder polymers, respectively. If one cyclization step has already occurred (**A**), there are two possibilities for the next cyclization, under formation of the *anti*- (**B**) or *syn*-isomeric (**B'**) repeat unit. This is illustrated in Scheme 1.

Comparison of the NMR spectra of **C(O)-PyP** and the ladder polymers confirms a complete conversion of the polyketone precursor (compare Figures S5–S10 of the [supplementary material](#)). Figure S7 depicts the ¹H NMR

spectrum of **Me-LPyP**, with an additional signal occurring for the methyl group located at the methylene bridge at around 2.2 ppm. This is in good agreement with the reported chemical shift for **Me-LPPP** ($\delta = 1.93$ ppm).¹⁴ The corresponding carbon signal in the ¹³C(H) NMR spectrum is found at 26.3 ppm (see Figure S8 of the [supplementary material](#); $\delta = 25.8$ ppm for **Me-LPPP**¹⁴). The carbonyl signal of the **C(O)-PyP** precursor at 196.3 ppm (see Figure S6 of the [supplementary material](#)) is completely vanished and a new signal for the methylene bridge carbon is found at 55.3 ppm for **Me-LPyP** (see Figure S8 of the [supplementary material](#), $\delta = 54.5$ ppm for **Me-LPPP**¹⁴) or at 66.0 ppm for **Ph-LPyP** (see Figure S10 of the [supplementary material](#)). The ¹H NMR and ¹³C(H) NMR spectra of **Ph-LPyP** show additional signals in the aromatic region for the introduced phenyl substituents (see Figures S9 and S10 of the [supplementary material](#)). After cyclization, the ¹H NMR spectra of both ladder polymers show a doubled number of signals for the pyrene protons in *meta*-position to the methylene bridge, thus confirming the formation of the two different region-isomeric repeat units **B** and **B'** (signals at ca. 8.5 ppm in Figures S7 and S9 of the [supplementary material](#)).

The progress of reduction and cyclization can also be followed by absorption and photoluminescence (PL) as well as by IR spectroscopy. Figures S11 and S12 of the [supplementary material](#) present a comparison of the IR spectra. During reduction of the polyketone precursor, the carbonyl band for **C(O)-PyP** at ca. 1660 cm⁻¹ completely disappears accompanied by the formation of a broad OH band at ca. 3400 cm⁻¹. This band again vanished after cyclization with BF₃ as a consequence of the ladder formation. The concomitant changes in the absorption spectra will be shown in Section III.

B. Spectroscopic methods

Solutions for spectroscopic measurements were prepared at concentrations of 0.002 mg/ml, 0.02 mg/ml, 0.2 mg/ml, and 2 mg/ml with chlorobenzene (CB). Samples were held in quartz cuvettes with a path length of 1 mm. When thin films were used, they were prepared by spin-casting from a 30 mg/ml solution onto quartz substrates. For all measurements, the films or cuvettes were mounted into a cryostat that was first evacuated and afterwards flooded with helium gas to allow for good heat transfer without exposing the sample to oxygen. Absorption was measured with a Varian Cary 5000 UV-Vis spectrometer. Steady state photoluminescence (PL) spectra were taken with an Andor iDus 420 CCD camera coupled to an Oriel MS257 spectrograph after exciting the sample with a 375 nm diode laser. Time correlated single photon (TCSPC) counting experiments (Figure 6) are based on a PicoHarp 300 setup manufactured by PicoQuant. The laser pulses emitted from a 375 nm laser diode have a temporal width of about 400 ps, also for different time bases, and the pulse frequency is adjustable. The streak camera setup used for time dependent emission measurements (Figures 4, 8(a), and 8(b)) in the picosecond regime is based on a Chameleon Ti:Sapphire laser by Coherent that emits 150 fs pulses with adjustable emission wavelength and a SC-10 streak camera from Optronis with 2 ps resolution. Time resolved spectra in the nanosecond range are recorded via an intensified charged coupled device (iCCD) camera Andor iStar 720.

A frequency-tripled Nd:YAG laser emitting 355 nm pulses (pulse width about 6-7 ns) with a fundamental frequency of 20 Hz served as excitation source.

C. Franck-Condon-analysis

In order to analyse the emission spectra of the investigated materials with respect to their vibrational modes, Franck-Condon analyses were performed via a self-written Matlab code. We modelled the photoluminescence intensity according to³³

$$I_{PL}(\hbar\omega) = [n(\hbar\omega) \times \hbar\omega]^3 \times \sum_{m_i} \prod_i \frac{S_i^{m_i}}{m_i!} e^{-S_i} \times \Gamma \times \delta(\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - \sum_i m_i \hbar\omega_{m_i})), \quad (1)$$

where $I_{PL}(\hbar\omega)$ denotes the emission intensity at energy $\hbar\omega$, with $n(\hbar\omega)$ being the refractive index at this energy. S_i stands for the Huang-Rhys-Factor for the i -th vibrational mode m_i . $\hbar\omega_0$ is the energy of the 0–0 transition and Γ defines the shape of the fitting curves, here a Gaussian. Here, the refractive index was approximated to be constant over the small spectral range investigated. We used the typical vibrational modes for **MeLPPP**,³⁴ which are 65 meV at 5 K, 105 meV, 158 meV, and 199 meV. The Gaussian disorder parameter was $\sigma = 29$ meV at room temperature and at 5 K.

III. RESULTS

A. Absorption spectra

In order to find out to which extent the incorporation of the pyrene group into the backbone of planarized π -conjugated polymer changes its spectroscopic properties it is helpful to first consider the absorption spectra of the monomer (**Py-PBin**) as well as the non-planarized **Ph(OH)-PyP** and **Me(OH)-PyP** polymer. The monomer features a very weak transition at 3.11 eV and its vibronic overtone and a strong transition at 3.65 eV followed by a vibronic progression (Fig. 1). Except of a slight red-shift, this spectrum resembles the absorption spectrum of molecular pyrene. Pyrene features a very weak $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition at 3.35 eV, and a strong $S_2 \leftarrow S_0$ 0–0 transition at 3.71 eV with a maximum molar coefficient of 5×10^2 l mol⁻¹ cm⁻¹.³⁵ The 0–0 transition in pyrene is so weak as it is symmetry-forbidden. The main difference between the monomer spectrum and the pyrene spectrum is that in the latter the intensity of the vibrational overtones increases with energy due to increasing vibronic coupling of the symmetry-forbidden $S_1 \leftarrow S_0$ transition whereas in the spectrum of the monomer this effect is absent. Fig. 1 also shows that the absorption spectra of the non-planarized **Ph(OH)-PyP** and **Me(OH)-PyP** precursor polymers are very similar to the absorption spectrum of the **Py-PBin** monomer. Differences are a further red-shift of the $S_2 \leftarrow S_0$ transition and an increased line broadening. Planarization of the precursor polymers to form **Me-LPyP** and **Ph-LPyO** has two effects. First, the absorption spectra feature a bathochromic shift by about 0.3 eV indicating that the first optically excited state becomes delocalized. Second, the low energy $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition has gained intensity. When comparing the absorption spectra of **Me-LPyP** and **Ph-LPyP** with the ladder-type poly-phenylene (**MeLPPP**),

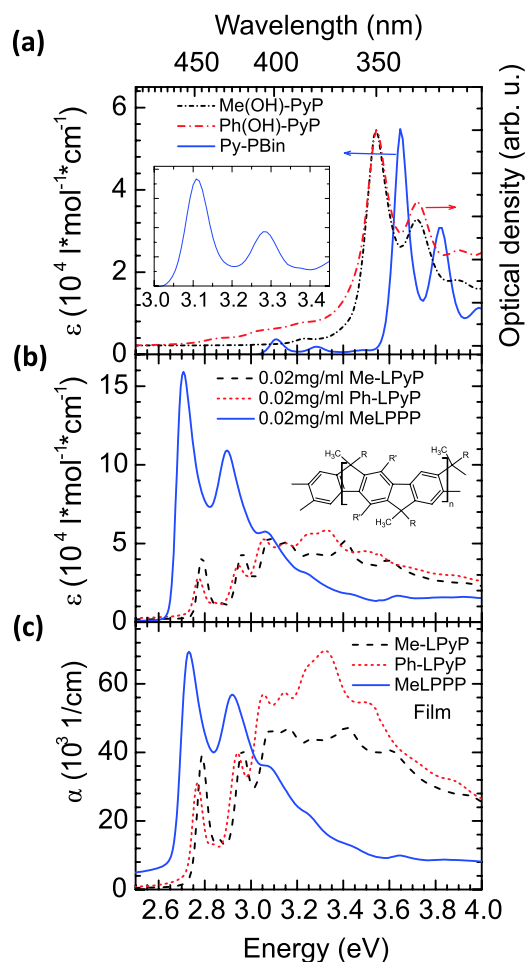


FIG. 1. Absorption spectra of (a) precursors **Me(OH)-PyP**, **Ph(OH)-PyP**, and **Py-PBin** in solution (b) polymers of **Me-LPyP**, **Ph-LPyP**, and **MeLPPP** (for comparison, the structure of **MeLPPP** is shown as inset where $R = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ and $R' = -n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) each in 0.02 mg/ml CB solution and (c) of neat films of **Me-LPyP**, **Ph-LPyP**, and **MeLPPP**. **Py-PBin** was measured at a concentration of 0.01 mg/ml while **Me(OH)-PyP** and **Ph(OH)-PyP** had no defined concentration. The inset shows the magnified spectrum of **Py-PBin** between 3.0 and 3.5 eV.

it is obvious that the $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition energies are very close (2.72 eV for **Me-LPPP** versus 2.78–2.79 eV for **Ph-LPyP** and **Me-LPyP**) yet the extinction coefficients of the pyrene polymers are by about a factor of 5 lower than that of **MeLPPP** (3×10^4 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ versus 500 l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$).³⁵ At the same time, there is growing intensity in the vibronic manifold above the $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition. Obviously, the degree of delocalization of the S_1 state is more or less same in both types of polymers, but the incorporation of the pyrene moiety alters the optical selection rules such as to lower the oscillator strength of the $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition by roughly a factor of 5. Thus, we can assign the feature at 2.78 eV to mixing between the **MeLPPP** and the pyrene moiety that shifts the $S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 transition by about 0.35 eV to lower energies compared to **Py-PBin**. The associated vibrational overtones spaced by the typical effective vibrational frequency of about 180 meV^{33,36} are at about 2.96 eV and 3.14 eV. It seems that the same degree of delocalization also applies to the S_2 state of the pyrene moiety, as the intense feature at about 3.3 eV in **Ph-LPyP** and **Me-LPyP** is about 0.35 eV lowered compared to the $S_2 \leftarrow S_0$ 0–0 transition at 3.65 eV in **Py-PBin**, and may

therefore also be attributed to mixing between the **MeLPPP** and the pyrene moiety, with overtones at 3.48 eV and 3.66 eV. Finally, we draw attention to the two minor peaks at about 3.05 eV and 3.23 eV. This position is not consistent with them being vibrational peaks of the S_1 state at 2.78 eV. Since they exactly correspond to the localised S_1 in **Py-PBin** with vibrational overtone, shifted by merely 0.05 eV, we suggest that the 3.05 eV peak may arise from a remaining transition localized on the pyrene moiety, with its overtone 180 meV above at 3.23 eV. For reference, these assignments are marked in Fig. S15 (see the [supplementary material](#)). The absorption spectra of **Me-LPyP** and **Ph-LPyP** films are virtually identical with their solution spectra (Fig. 1(c)).

B. Emission spectra

Complementary to the absorption spectra shown in Fig. 1, we present the steady state room temperature fluorescence (FL) spectra in Fig. 2. The room temperature FL spectrum of the **Py-PBin** monomer in solution is characteristic of a conventional π -bonded chromophore with a dominant $S_1 \rightarrow S_0$ 0–0 peak (Fig. 2(a)). Within experimental accuracy, it is resonant with the weak 0–0 feature in absorption. The FL solution

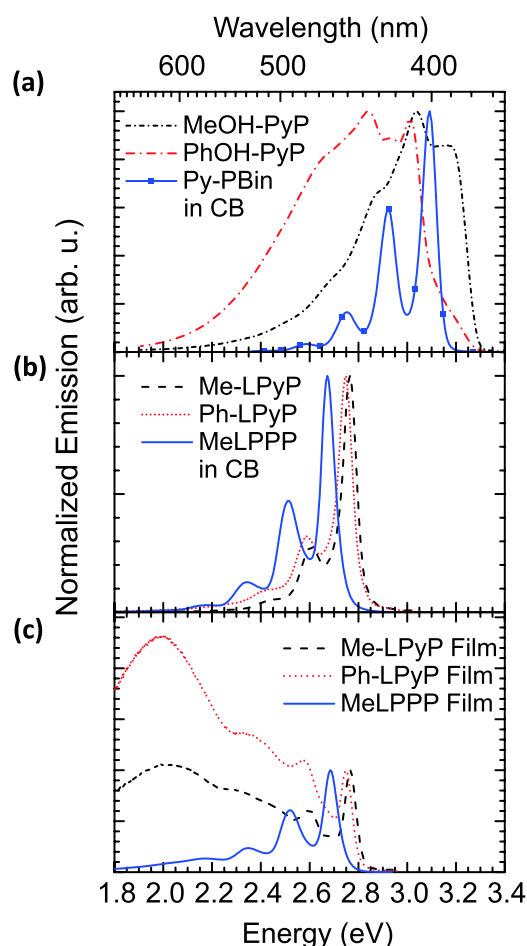


FIG. 2. Normalized steady state emission spectra of (a) precursors **Me(OH)-PyP**, **Ph(OH)-PyP**, and **Py-PBin** in solution, (b) polymers of **Me-LPyP**, **Ph-LPyP**, and **MeLPPP** in solution, and (c) neat films of **Me-LPyP**, **Ph-LPyP**, and **MeLPPP**. **Me-LPyP**, **Ph-LPyP**, and **MeLPPP** were prepared in a 0.02 mg/ml CB solution while **Me(OH)-PyP**, **Ph(OH)-PyP**, and **Py-PBin** had no defined concentration.

spectra of the non-planarized precursor polymers **Me(OH)-PyP** and **Ph(OH)-PyP** are significantly broadened and complex. Their spectral shape is not consistent with a single Franck-Condon-Progression, implying that they result from a superposition of spectra. Notably, there is a shoulder at 3.2 eV that cannot be assigned to transitions localised on the pyrene moiety since this shoulder is energetically above the 0–0 peak of the **Py-PBin** monomer. When considering that the 0–0 peak of crystalline *p*-terphenyl is located at about 3.3 eV,³⁷ we wonder whether this shoulder may be associated with transitions that are centred on the phenyl ring and that extend partially into the adjacent rings of the pyrene units. For **Ph(OH)-PyP**, there is furthermore a peak at 2.8 eV, i.e., close to the 0–0 peak in **Ph-LPyP**, that may result from a partial cyclization/ladderization already during the acidic workup of the open chain precursor polymer.

Upon planarization of **Me(OH)-PyP** and **Ph(OH)-PyP** to **Me-LPyP** and **Ph-LPyP**, the spectra bear a bathochromic shift by about 0.4 eV which confirms that the S_1 state is delocalized (Fig. 2(b)). Their 0–0 features are virtually resonant with absorption but the symmetry-related increase of vibronic coupling, seen in the absorption spectra (Fig. 1(b)), is absent. It is remarkable that the ratio between the 0–0 peak and that of the dominant vibrational overtone is even lower than in **Me-LPPP**. This is another signature of efficient delocalization of the S_1 excitation along the polymer backbone. In the FL-spectra of films of the pyrene polymers, the 0–0 features are coincident with solution data but a broad low energy feature is superimposed that is characteristic of an excimer-like species (Fig. 2(c)). We note that under steady-state measurement conditions, emissions from states with a low radiative rate always appear more prominent than when measured in a time-resolved fashion. Furthermore, in films, energy transfer to low energy sites occurs with a high efficiency compared to solutions.

Next we examined how the FL-solution spectra of the pyrene polymers change as a function of concentration and upon sample cooling. In Fig. 3, we show the FL-spectrum of a 0.002 mg/ml solution of **Me-LPyP** in chlorobenzene. The spectra recorded at 295 K and 5 K are identical indicating that there is no aggregation upon sample cooling. We carried out a Franck-Condon analysis of this spectrum and find that there is a perfect match between experimental and theoretical spectra based upon 4 vibrations with energies 65 meV, 105 meV, 158 meV, and 199 meV. The associated Huang-Rhys factors are 0.17, 0.09, 0.23, and 0.09 for room temperature (0.20, 0.09, 0.20, and 0.12 at 5 K), implying that the Huang-Rhys factor for the cumulative 0–1 transition and the 0–0 transition is about 0.6. The 0–0 feature has a Gauss profile with a standard deviation of 29 meV (Gaussian width) which is comparable with **Me-LPPP** whose standard deviation is 25 meV. At increasing concentration and upon cooling, the overall character the FL-spectra including the position of the 0–0 feature is more or less retained yet the ratio between the 0–0 and the dominant 0–1 feature decreases. This is seen more clearly when normalizing the spectral amplitude to the 0–1 transition. It is an indication that some aggregation is occurring. This will be elaborated on in greater detail based upon experiments employing the time gated spectroscopy.

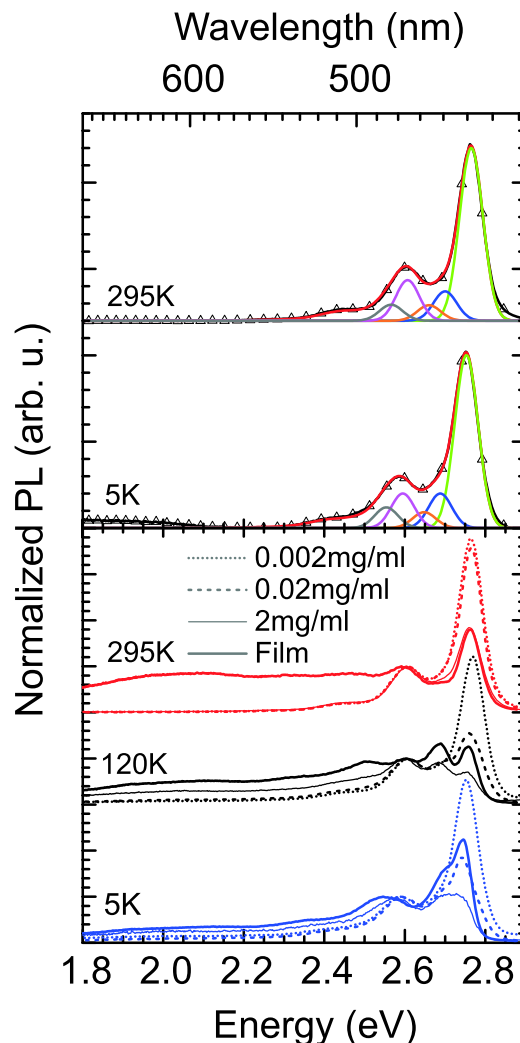


FIG. 3. Top: steady state emission spectrum of 0.002 mg/ml **Me-LPyP** in CB at room temperature and 5 K (black triangles) along with a Franck-Condon fit (red curves), the 0–0 peak (green line), and the 0–1 peaks of the vibrational modes (grey, magenta, orange, and blue line). Bottom: steady state emission spectra at three distinct temperatures in 0.002 mg/ml (short dashed lines), 0.02 mg/ml (dashed lines), and 2 mg/ml (thin lines) solution as well as film (thick lines) of **Me-LPyP**.

Furthermore, we observe that the broad low energy feature, centred at about 2 eV disappears upon cooling. This is characteristic for an excimer-type emission and has been observed previously for pyrene-based excimers.³⁶ When the geometric reorganization required to form the excimer after excitation is frozen out upon cooling, the excimer can no longer be formed.

Time-gated spectroscopy is a versatile technique to delineate the temporal evolution of a FL spectrum in a system containing defects or traps. We applied this technique to a 2 mg/ml solution of **Me-LPyP** held at 5 K. In Fig. 4, we show how the FL-spectra evolve as a function of the delay time between optical excitation and opening the detection window. The 295 K FL spectrum, inferred from Fig. 3(a) and essentially identical to the 5 K spectrum, is taken as a reference spectrum. At zero delay time the vibronic structure the spectrum is almost the same as the reference spectrum. The only difference is that the relative intensity of the 0–1 transition is increased by a factor of 2, and the overall line width is more narrow. The spectrum recorded 719 ps later is only marginally

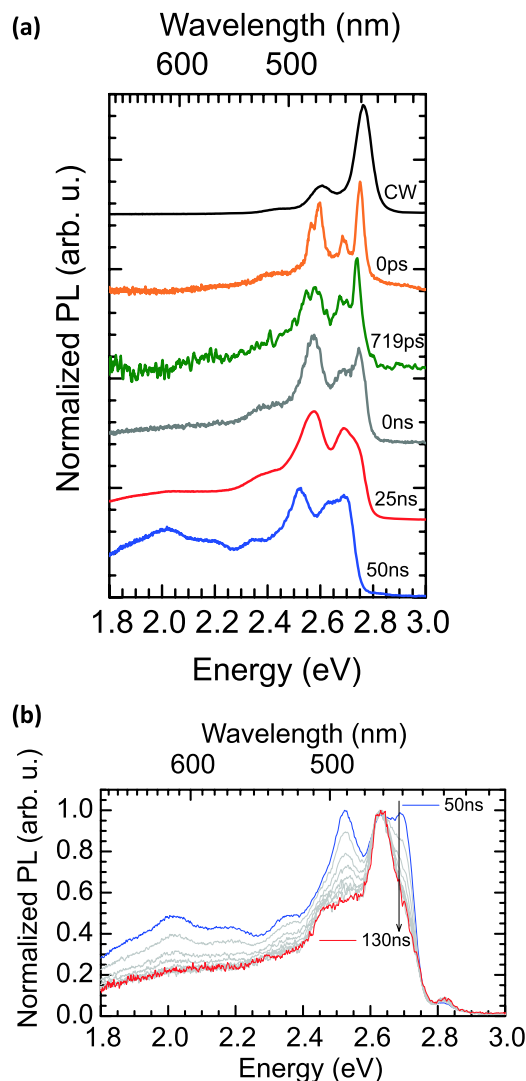


FIG. 4. (a) Time evolution of emission of 2 mg/ml **Me-LPyP** in CB measured at 5 K integrated over 10 ps (at $\Delta t = 0, 719$ ps) or 5 ns (at $\Delta t = 0, 25, 50$ ns) along with the room temperature steady state spectrum (top) of 0.002 mg/ml. (b) Time evolution between 50 and 130 ns in steps of 10 ns of 2 mg/ml **Me-LPyP** in CB measured at 5 K.

red-shifted. When detecting the FL spectrum using an iCCD camera (instead of a Streak camera) with zero delay but with a 5 ns gate width, the spectrum is basically retained except that the intensity of the 0–1 feature is further increased. After a 25 ns time delay and constant 5 ns gate width, the spectrum is broadened and the 0–0 transition is reduced to a shoulder superimposed to the 105 meV vibrational feature. After 50 ns, there is some red-shift of the spectrum and it acquires a low energy tail. These series of spectra indicate that the spectrum shifts to the red and the 0–0/0–1 ratio of the dominant vibronic features decreases significantly but the general character of the spectrum is retained. This trend continues when the temporal detection window is shifted from 50 ns to 130 ns at a constant gate width of 5 ns (Fig. 4(b)). When normalizing the FL intensity to the dominant 0–1 feature it becomes obvious that the 0–0 transition gradually vanishes. It is remarkable that some fluorescence is detectable even after 100 ns suggesting that the excitations that are detected at long delay time must have a long lifetime.

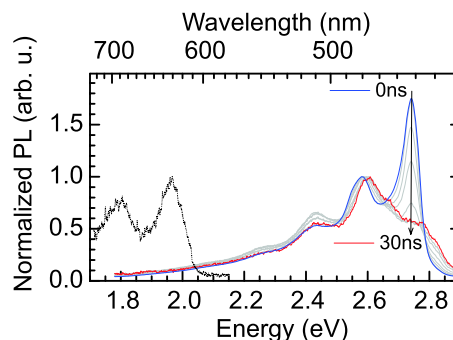


FIG. 5. Time dependent emission spectrum of 0.02 mg/ml **Ph-LPyP** in CB at 5 K between 0 and 30 ns after excitation (solid lines) along with the phosphorescence spectrum (dotted line) recorded 35 ms after excitation with 10 ms integration time.

Gated emission spectra have also been recorded on a 0.2 mg/ml solution of **Ph-LPyP** at 5 K upon varying the delay time from zero to 30 ns at 5 ns gate width (Fig. 5). The spectra, normalized to the intensity of the 0–1 transition, illustrate the progressive decrease of the intensity of the 0–0 transition. When increasing the gate width to 10 ms, a low energy feature with a peak at 1.97 eV appears that is assigned to phosphorescence. This is consistent with experiments of **Me-LPPP** bearing out a 0–0 feature in phosphorescence of 2.05 eV.³⁸

C. Fluorescence lifetime

In Fig. 6, we show the decay of the spectrally integrated fluorescence of 0.002 mg/ml and a 0.2 mg/ml **Me-LPyP** solution. The FL-decay of the 0.002 mg/ml **Me-LPyP** solution is, within two orders of magnitude, exponential with a lifetime of 2.4 ns. This value thus must be the intrinsic lifetime of a S_1 state of non-aggregated polymer chain. This is roughly by one order magnitude longer than that of **Me-LPPP** yet two orders magnitude shorter than that of pyrene. The lifetime of the S_1 in a 0.02 mg/ml solution of **Ph-LPyP** is 3.0 ns (see Fig. S15 of the [supplementary material](#)), and that of a 0.2 mg/ml **Me-LPyP** solution rises to 4.3 ns. The fact the FL-lifetime increase with concentration of the **Me-LPyP** solution is a signature of the contribution of species such as dimer or aggregates that have longer lifetime and contribute to the spectrally integrated emission.

We next turn to experiments monitoring FL-decay in films of pyrene-polymers. However, before doing so we will comment on the effect of excimers in the FL spectra. The FL-spectra of a **Me-LPyP** film, shown in Fig. 3, indicate that there

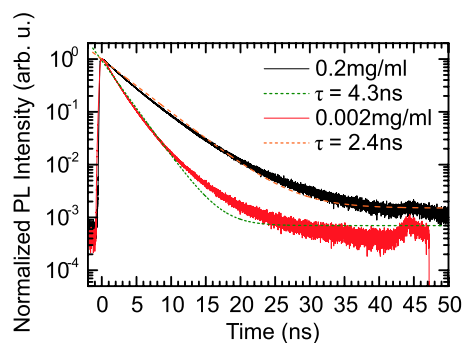


FIG. 6. Emission lifetime of 0.2 mg/ml and 0.002 mg/ml **Me-LPyP** along with corresponding monoexponential fits of 4.3 ns and 2.4 ns, respectively.

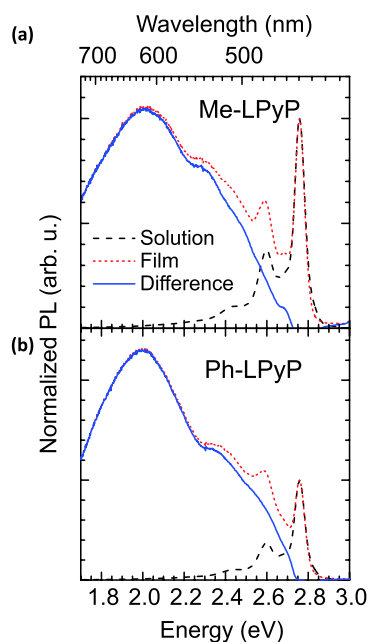


FIG. 7. Steady state emission of **Me-LPyP** and **Ph-LPyP** 0.2 mg/ml solution (black dashed line), film (red short dashed line), and corresponding difference measured at room temperature.

is a broad emission band around 2.0 eV that is typical for an excimer yet vanishes upon cooling to 5 K. Repeated experiments on different films verified this effect but indicate that its magnitude depends on sample preparation. Nevertheless, the excimer component in a **Ph-LPyP** film is always twice as intense as in a **Me-LPyP** film. Representative spectra are shown in Fig. 7.

Motivated by earlier studies on the spectral diffusion of singlet and triplet excitation in π -conjugated polymers such as **P3HT**, **Me-LPPP**, polyindenofluorenes, polyfluorenes, and

poly(*para*-phenylene)s,^{39–41} we applied the Streak camera technique to probe the temporal decay of the FL in both **Me-LPyP** and **Ph-LPyP** film at selected spectral positions, considering that in a Streak camera experiment emissions with low oscillator strength are discarded and the maximum probing time is 1.7 ns. The experiments were done at 295 K, 77 K, and 5 K but since we noticed no major spectral change upon sample cooling we present here only 5 K spectra. In Fig. 8(a), the FL spectra of a **Me-LPyP** film at different delay times are displayed. The prominent feature at zero delay time is at 2.65 eV. Based upon the steady state FL-spectrum it has to be assigned to the 0–1 peak of the intrinsic polymer emission. The 0–0 transition is strongly reduced and distorted due to reabsorption in the film. With increasing delay time there is a bathochromic shift of the spectra. For Δt of 400 ps it is about 10 meV. Consistent with the assignment of the 2.65 eV feature, this spectral position shows the fastest decay. The FL decay becomes slower upon lowering the detection energy, taking into account that the spectral position of the 0–0 transition is accidental because of reabsorption. The results on a **Ph-LPyP** film only differs from those of **Me-LPyP** by the more prominent contribution of defects that emit near 2.5 eV (Fig. 8(b)). The most probable source for these defects is dimer-like arrangements that exist with a certain distribution of orientation and distance. We note that in these streak-camera based measurements, only short-lived components are detected, and any conformations with long-lived states such as excimers only appear in the associated steady-state spectra (c.f. Fig. 2).

The pronounced non-exponential decay of the FL-decay in film calls for an analysis in terms of dispersive chemical kinetics described by the Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) formalism. In the case that there is a superposition of an exponential component and a dispersive component, the decay

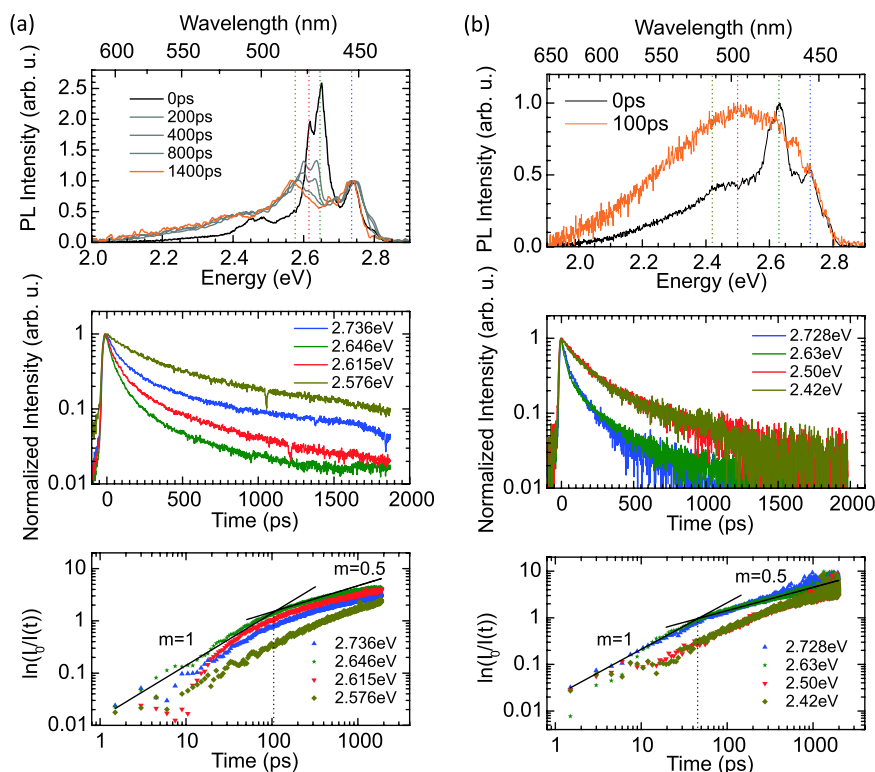


FIG. 8. (a) 5 K emission spectra of a **Me-LPyP** film at different times after the excitation pulse (top) and associated lifetimes for various energies in a semi-logarithmic (middle) and in a KWW-plot (bottom). Also indicated are slopes of 0.5 and 1.0 in the KWW plot. (b). 5 K emission spectra of a **Ph-LPyP** film at different times after the excitation pulse (top) and associated lifetimes for various energies in a semi-logarithmic (middle) and in a KWW-plot (bottom). Also indicated are slopes of 0.5 and 1.0 in the KWW plot.

function is

$$I(t) = I_0 \times e^{-\left(\frac{t}{\tau_1} + \left(\frac{t}{\tau_2}\right)^\beta\right)}. \quad (2)$$

Here τ_1 is the lifetime of the exponential decay function, τ_2 is the mean lifetime of the dispersive component, and β is the dispersion parameter. Experimentally the values of those lifetimes can be inferred from the condition that at $t = \tau$ the emission has decayed to $1/e$ from its peak value. In principle, the dispersion of the decay can be of homogeneous or inhomogeneous origin. A typical example for the latter case is Förster-type energy transfer from excited donors to a spatial distribution of (static) acceptors while the relaxation of excitations migrating within a random energy landscape leads to homogeneous dispersive kinetics.⁴¹ In the bottom Fig. 8, the decay functions of photoluminescence have been converted into KWW plots. Beyond about 50–100 ps, the PL is dispersive with a dispersion parameter β close to $1/2$.

There are three essential results from those decay time experiments of films: (i) There is virtually no temperature dependence of the fluorescence decay, (ii) there is an initial exponential fluorescence decay of the intrinsic FL emission with a characteristic time between 50 ps and 100 ps, and (iii) the dispersion parameters for the various KWW plots are close to $1/2$.

IV. DISCUSSION

A key observation derived from the spectroscopic study of the present pyrene-based polymers is that the planarization of the polymer repeat units by covalent bridging causes a significant bathochromic shift of both their absorption and fluorescence spectra indicating that the excited singlet state of the polymer backbone delocalizes. At first sight this appears trivial because this is a common property of conventional π -conjugated polymers, notably of the phenylene series. For instance, the absorption spectrum of poly(*para*-phenylene) has a S_1 – S_0 0–0 transition at 3.5 eV and shifts to 2.72 eV upon planarization.³⁴ The reason why the present observation is of interest relates to a specific property of the pyrene group. Upon substitution at the 2,7 position of pyrene, the frontier orbitals have a nodal plane and this should prevent electronic coupling along the polymer chain.²⁶ The observation of bathochromic shift the spectra by 0.3 eV upon planarization proves, however, that electronic coupling among the repeat units does occur and that energy of the S_1 state is shifted to an energy very close to that of ladder-type poly(*para*-phenylene). Nevertheless, the incorporation of the pyrene moiety into the polymer backbone has a residual effect on the spectroscopic properties of the chain. The molar extinction coefficient is by about a factor of 5 lower than that of **Me-LPPP** in solution. This correlates with an increase in the intrinsic lifetime of the S_1 state (about 2–3 ns) by one order of magnitude relative to that in **Me-LPPP** in solution, noting, however, that it is still two orders of magnitude less than that of pyrene. Obviously, the oscillator strength of the S_1 – S_0 0–0 strength is strongly reduced relative to that of **Me-LPPP**.

Fig. 8(a) indicates that the decay time of the intrinsic fluorescence, i.e., fluorescence emitted before energy transfer to other sites occurs, is 50–100 ps. We stress that this lifetime

is actually a measure of how long an initially excited singlet excitation takes until it hops away to other, lower energy sites such as tail states of the distribution of states or trap states. This time is by one order of magnitude longer than in a **Me-LPPP** film,⁴² consistent with the increase of the lifetime in solution that occurs in **Me-LPyP** compared to **Me-LPPP**. The presence of the pyrene group has therefore a retarding effect on the dynamics of the electronic excitation in pyrene polymers. Another effect is the enhancement of the vibronic overtones of the S_1 – S_0 0–0 transition, albeit only seen in absorption, which resembles the structure of the absorption spectrum of pyrene.

The temporal evolution of the FL spectra of the polymer films, borne out by gated FL-spectra shown in Fig. 8, is another important result of the present study. They show that the 0–1 feature increases in intensity at the expense of the 0–0 transition as the detection window is moved to later times, thus recording more and more the emission from those excitations that have a longer lifetime. Simultaneously, the spectra display a small bathochromic shift as time progresses. This behavior is reminiscent of the properties of H-type dimers or aggregates.⁴³ Thus, we attribute the intrinsic fluorescence to those chains that are poorly ordered and, accordingly, are only weakly electronically coupled. They are depopulated by Förster-type energy transfer towards lower-energy sites, such as sites with stronger inter-chain coupling. If we keep in mind that the polymers are, in fact, long rigid oligomers consisting of about 10 repeat units with a length of about 10 nm, then we can consider a polymer film as an array of more or less ordered rigid units whose transition moments that are parallel to the chain. Like in a pile of wooden sticks thrown on a surface, there will be a distribution of inter-chain distances and orientations implying that there are also some with near-parallel orientation and closer distance. The subsequent energy transfer process goes in hand with an increase of the degree of H-type coupling in the observed spectra. This increase in coupling strength is manifested by a gradual decrease of the 0–0/0–1 ratio in the FL spectra until they finally approach the appearance of excimer spectra. Like poly(*para*-phenylene vinylene)-type oligomers, for which a similar phenomenon has been reported recently,⁴⁴ these pyrene polymers can, therefore, be considered as a model system for the study of dispersive energy transfer in an array of rod-like chromophores with weak H-type coupling.

V. CONCLUSIONS

Incorporation of 2,7 disubstituted pyrene units into novel, π -conjugated poly(2,7-pyrene) ladder polymers is accomplished by following a well-established post-polymerization ring closure approach as extensively described for other aromatic ladder polymers. The presence of the pyrene building blocks integrated through their 2- and 7-positions does not inhibit the conjugative interaction along the aromatic main chain thus causing significant π -electron delocalization despite the occurrence of nodal planes of the electronic frontier orbitals of pyrene. However, the oscillator strength of the electronic S_0 – S_1 transition is drastically reduced by ca. one order of magnitude along with characteristic changes in the vibronic coupling patterns of the optical transition, resulting in features that are similarly observed for monomeric pyrene

chromophores. Along with this, the intrinsic singlet lifetime is prolonged to ca. 2–3 ns, in contrast to only 250–300 ps for the corresponding, well-investigated 1,4-phenylene-type ladder polymers (**MeLPPP**). Accordingly, also the Förster-type energy transfer rate towards more distant chromophores is reduced by ca. one order of magnitude, relative to **MeLPPP** and many other conjugated polymers, also as a consequence of the reduced electronic coupling between adjacent polymer chains that scales with the oscillator strength of the electronic transitions.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

See the [supplementary material](#) for detailed synthetic pathways, NMR, IR and additional absorption spectra, emission lifetime of dilute **Ph-LPyP** solution, and absorption spectra with indicated transitions involved.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through the Ph.D. training program “Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems” (No. GRK1640) is acknowledged.

- ¹L. Chen, Y. Hernandez, X. L. Feng, and K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 7640 (2012).
- ²K. Chmil and U. Scherf, *Makromol. Chem.* **194**, 1377 (1993).
- ³M. Forster, K. O. Annan, and U. Scherf, *Macromolecules* **32**, 3159 (1999).
- ⁴M. B. Goldfinger and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7895 (1994).
- ⁵A. C. Grimsdale and K. Müllen, *Macromol Rapid Commun.* **28**, 1676 (2007).
- ⁶J. J. S. Lamba and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11723 (1994).
- ⁷A. Narita, X. L. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. F. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K. S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. De Feyter, and K. Müllen, *Nat. Chem.* **6**, 126 (2014).
- ⁸S. A. Patil, U. Scherf, and A. Kadashchuk, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 609 (2003).
- ⁹U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **9**, 1853 (1999).
- ¹⁰U. Scherf and K. Müllen, *Adv. Polym. Sci.* **123**, 1 (1995).
- ¹¹A. D. Schluter, M. Löffler, and V. Enkelmann, *Nature* **368**, 831 (1994).
- ¹²J. M. Tour and J. J. S. Lamba, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4935 (1993).
- ¹³Y. G. Wu, J. Y. Zhang, Z. P. Fei, and Z. S. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7192 (2008).
- ¹⁴U. Scherf, A. Bohnen, and K. Müllen, *Makromol. Chem.* **193**, 1127 (1992).
- ¹⁵U. Scherf and K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 489 (1991).
- ¹⁶U. Scherf and K. Müllen, *Macromolecules* **25**, 3546 (1992).
- ¹⁷K. J. Kass, M. Forster, and U. Scherf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **55**, 7816 (2016).
- ¹⁸C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirk, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, and V. Wittwer, *Adv. Mater.* **10**, 920 (1998).
- ¹⁹J. D. Plumbhof, T. Stoferle, L. J. Mai, U. Scherf, and R. F. Mahrt, *Nat. Mater.* **13**, 248 (2014).
- ²⁰S. Tasch, A. Niko, G. Leising, and U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1090 (1996).
- ²¹A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Q. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L. O. Palsson, D. J. Tozer, and T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13349 (2011).
- ²²A. G. Crawford, Z. Q. Liu, I. A. I. Mkhaliid, M. H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, and T. B. Marder, *Chem. - Eur. J.* **18**, 5022 (2012).
- ²³T. M. Figueira-Duarte and K. Müllen, *Chem. Rev.* **111**, 7260 (2011).
- ²⁴L. Ji, A. Lorbach, R. M. Edkins, and T. B. Marder, *J. Org. Chem.* **80**, 5658 (2015).
- ²⁵B. R. Kaafarani, A. O. El-Ballouli, R. Trattig, A. Fonari, S. Sax, B. Wex, C. Risko, R. S. Khnayzer, S. Barlow, D. Patra, T. V. Timofeeva, E. J. W. List, J. L. Bredas, and S. R. Marder, *J. Mater. Chem. C* **1**, 1638 (2013).
- ²⁶M. Kreyenschmidt, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, and K. Müllen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **33**, 1957 (1994).
- ²⁷S. I. Kawano, C. Yang, M. Ribas, S. Balushev, M. Baumgarten, and K. Müllen, *Macromolecules* **41**, 7933 (2008).
- ²⁸X. Y. Zhu, Y. G. Wu, L. N. Zhou, Y. Wang, H. C. Zhao, B. X. Gao, and X. W. Ba, *Chin. J. Chem.* **33**, 431 (2015).
- ²⁹N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.* **95**, 2457 (1995).
- ³⁰J. C. Lee, J. Y. Yuk, and S. H. Cho, *Synth. Commun.* **25**, 1367 (1995).
- ³¹C. Poriel, F. Barriere, D. Thirion, and J. Rault-Berthelot, *Chem. - Eur. J.* **15**, 13304 (2009).
- ³²C. Yang, J. Jacob, and K. Müllen, *Macromolecules* **39**, 5696 (2006).
- ³³A. Köhler and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction* (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).
- ³⁴T. Pauck, H. Bässler, J. Grimme, U. Scherf, and K. Müllen, *Chem. Phys.* **210**, 219 (1996).
- ³⁵J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules* (Wiley-Interscience, 1970).
- ³⁶A. T. Haedler, H. Misslitz, C. Buehlmeier, R. Q. Albuquerque, A. Köhler, and H. W. Schmidt, *ChemPhysChem* **14**, 1818 (2013).
- ³⁷Q. Ai, P. F. Chen, Y. X. Feng, and Y. B. Xu, *J. Appl. Crystallogr.* **50**, 278 (2017).
- ³⁸S. Athanasopoulos, S. T. Hoffmann, H. Bässler, A. Köhler, and D. Beljonne, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1694 (2013).
- ³⁹L. M. Herz, C. Silva, A. C. Grimsdale, K. Müllen, and R. T. Phillips, *Phys. Rev. B* **70**, 165207 (2004).
- ⁴⁰S. T. Hoffmann, S. Athanasopoulos, D. Beljonne, H. Bässler, and A. Köhler, *J. Phys. Chem. C* **116**, 16371 (2012).
- ⁴¹S. C. J. Meskers, J. Hubner, M. Oestreich, and H. Bässler, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9139 (2001).
- ⁴²Y. V. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, R. I. Personov, and H. Bässler, *Chem. Phys.* **249**, 29 (1999).
- ⁴³F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.* **43**, 429 (2010).
- ⁴⁴L. A. Peteanu, S. Chowdhury, J. Wildeman, and M. Y. Sfeir, *J. Phys. Chem. B* **121**, 1707 (2017).

Supporting Information

Interplay of localized pyrene chromophores and π -conjugation in novel poly(2,7-pyrene) ladder polymers

Alexander Rudnick^{1#}, Kim-Julia Kass^{2#}, Eduard Preis², Ullrich Scherf², Heinz Bässler³ and Anna Köhler^{*1,3}

¹*Experimental Physics II*

*University of Bayreuth, Universitaetsstrasse 30
95440 Bayreuth, Germany*

²*Macromolecular Chemistry*

*Bergische Universität Wuppertal, Gauss-Str. 20
42119 Wuppertal, Germany*

³*Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF)*

*University of Bayreuth, Universitaetsstrasse 30
95440 Bayreuth, Germany*

[#]Both authors contributed equally to this work

^{*}E-Mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de

Table of contents

1. General information
2. Synthetic pathway for **C(O)P-Br**
3. Synthetic pathway for **Me-LPyP** and **Ph-LPyP**
4. NMR spectra
 - 4.1 [(2-octyldodecyl)oxy]benzene (**6**)
 - 4.2 **C(O)P-Br**
 - 4.3 **C(O)-PyP**
 - 4.4 **Me-LPyP**
 - 4.5 **Ph-LPyP**
5. Comparison of IR spectra
 - 5.1 **C(O)-PyP**, **Me(OH)-PyP** and **Me-LPyP**
 - 5.2 **C(O)-PyP**, **Ph(OH)-PyP** and **Ph-LPyP**
6. Absorption and PL spectra
 - 6.1 **C(O)-PyP**, **Me(OH)-PyP** and **Me-LPyP**
 - 6.2 **C(O)-PyP**, **Ph(OH)-PyP** and **Ph-LPyP**
7. Estimation of LUMO energy levels
8. Lifetime of **Ph-LPyP** in solution
9. Absorption spectra in solution with indicated transitions
10. References

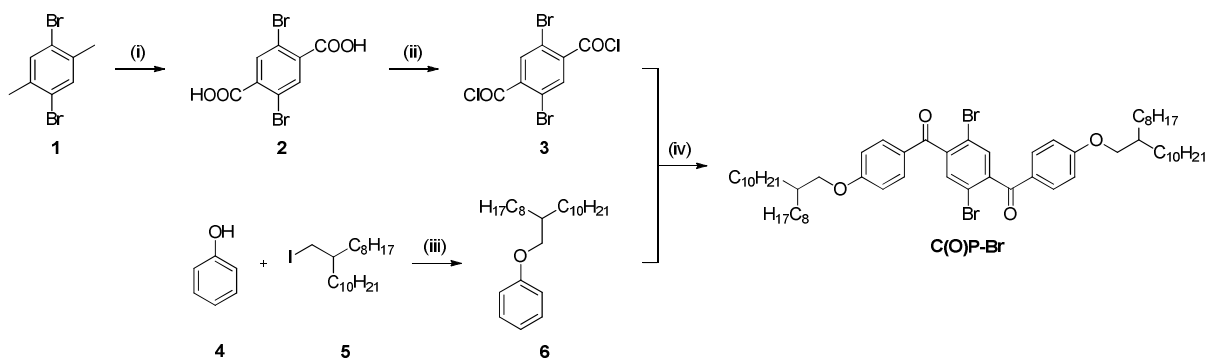
1 General information

Materials and synthesis. All chemicals and solvents were purchased from ABCR, VWR, Sigma Aldrich, TCI Chemicals, Acros, ROTH, Fisher Scientific, and ChemSolute and used without further purification. Only 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrene (**Py-BPin**) was recrystallized from p.a. ethanol before using it in polycondensation reactions. Purification of monomers was performed on a GRACE Reveleris X2 column machine using GRACE Reveleris columns (silica 40 μm).

Characterization. ^1H , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ and DEPT NMR spectra were recorded on a BRUKER Avance III 600 (basis frequencies: ^1H : 600 MHz, ^{13}C : 151 MHz) using tetramethylsilane (TMS) as internal standard. Temperatures and deuterated solvents used can be looked up in the according experiments. The coupling constants (J) are given in Hz and the multiplicity of signals is described as s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet). Further abbreviations used: arom. (aromatic), aliph. (aliphatic), sec. (secondary), quatern. (quaternary), br (broad signal). Assignment of signals was supported by COSY, HSQY, and HMBC NMR spectra. Numbering of protons and carbon atoms for assignment of signals in the NMR spectra differs from the numbering used by IUPAC. Measurement of the m/z ratios by APLI (atmospheric pressure laser ionization) was carried out on a BRUKER Daltronic micrOTOF mass spectrometer. Measurement of the m/z ratio by MALDI (matrix assisted laser desorption/ionization) was carried out on a BRUKER Reflex TOF mass spectrometer at the Max-Planck-Institut for Polymer Research in Mainz (Germany). HOMO energy levels were estimated by atmospheric pressure photoelectron spectroscopy using a

RIKEN KEIKI AC2 model. LUMO energy levels were calculated from the optical bandgap E_g (see chapter 7). UV/Vis absorption spectra were recorded on a JASCO V-670 spectrometer, and PL emission spectra on a HORIBA Scientific FluroMax-4 equipped with a Quanta-Phi integration sphere, used for photoluminescence quantum yield (PLQY) measurements in solution and as thin film. The PLQYs in film were estimated by applying the method of de Mello *et al.*^[1] The excitation wavelength is given as λ_{exc} in nanometer. Wavelengths marked in bold depict the maximum absorption/emission peak and wavelengths in brackets depict shoulders of absorption/emission bands. Films of polymers were made out of 8 mg/mL solutions (in chloroform) using a SÜSS MicroTec spin coater. Measurements of IR spectra were carried out on a JASCO FT/IR-4200 (fourier transform infrared) spectrometer. Intensities of vibrational bands are described by using the following abbreviations: s (strong), m (medium), w (weak), v (very), br (broad). The molecular weights M_p , M_n and M_w (in g/mol) of polymers were determined with an Agilent SECurtiy GPC System from PSS with two 8x300 mm columns and a 8x50 mm precolumn (PSS SDV analytical linear M for THF and MZ Gel SDplus linear for $CHCl_3$ as eluent, particle size 5 μm , flowrate 1 mL/min). For THF as eluent, ALS G1329A DAD and RID G1362A detectors were used. For $CHCl_3$ as eluent, G1329A ALS UV and RID C1362A detectors were used. The thermographic analysis (TGA) measurements of the ladder polymers were carried out on a TGA/DSC1 STAR System from METTLER TOLEDO. Argon was used with a flowrate of 50 mL/min. The heating rate was 10 K/min. For comparison, the $T_{5\%}$ [°C] is given for the temperature where 5% of the sample is decomposed.

2 Synthetic pathway for C(O)P-Br



(i) 1. HNO_3 , 5 d, 110°C ; 2. KOH , rt; 3. KMnO_4 , 130°C , 24 h; 4. KMnO_4 , rt to 130°C , 3 h.; (ii) SOCl_2 , DMF (kat.), benzene, 100°C , 3 h; (iii) 1. **4**, K_2CO_3 , DMF, 70°C , 2 h; 2. **5**, DMF, 90°C , 6 d; (iv) **3**, AlCl_3 , DCM, 0°C , 15 min; then added to **6** in DCM, 0°C to rt, 16 h.

2,5-Dibromoterephthalic acid (**2**)^[2]

1,4-Dibromo-2,5-dimethylbenzene (**1**) (100.0 g, 379 mmol) was heated under reflux in nitric acid (250 mL, 5.4 mol) for 5 d. The reaction mixture was cooled to rt and neutralized with an aqueous KOH solution. Then, KMnO_4 (150.0 g, 949 mmol) was carefully added and the mixture was heated under reflux for 24 h, cooled to rt again before adding an additional portion of KMnO_4 (25.0 g, 158 mmol). After stirring under reflux for another 3 h, the reaction mixture was cooled to rt and carefully acidified ($\text{pH} = 1$) with a 1:1 solution of sulfuric acid in water. Then, sodium sulfite was added until the solution was clear. The product was filtered in vacuum and washed with water. After drying, 2,5-dibromoterephthalic acid (**2**) was obtained as a colorless powder in 85% (104.8 g, 324 mmol) yield. $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6 , 300 K) δ [ppm]: 13.93 (brs, 2H, $-\text{COOH}$); 7.99 (s, 2H, arom. CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, DMSO-d_6 , 300 K) δ [ppm]: 165.5; 137.0; 134.9; 118.8. TOF-MS (MALDI) m/z [M] $^+$ = 324.0 (calc. m/z [M] $^+$ = 323.8 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$)).

2,5-Dibromoterephthaloyl dichloride (**3**)^[3]

Thionyl chloride (10.0 mL, 137 mmol) and a drop of dry DMF were carefully added to a mixture of 2,5-dibromoterephthalic acid (**2**) (7.0 g, 22 mmol) in benzene (15 mL)

(argon atmosphere). After stirring for 3 h under reflux, the solvent and excess of thionyl chloride were removed in vacuum under reduced pressure. The residue was heated in *n*-heptane and filtered. The product crystallized from the filtrate. 2,5-Dibromoterephthaloyl dichloride (**3**) was obtained as slightly yellow needles in 82% yield (6.4 g, 18 mmol) and directly used in the Friedel-Crafts-Acylation reaction or stored under argon in the desiccator.

[(2-Octyldodecyl)oxy]benzene (6)^[4,5]

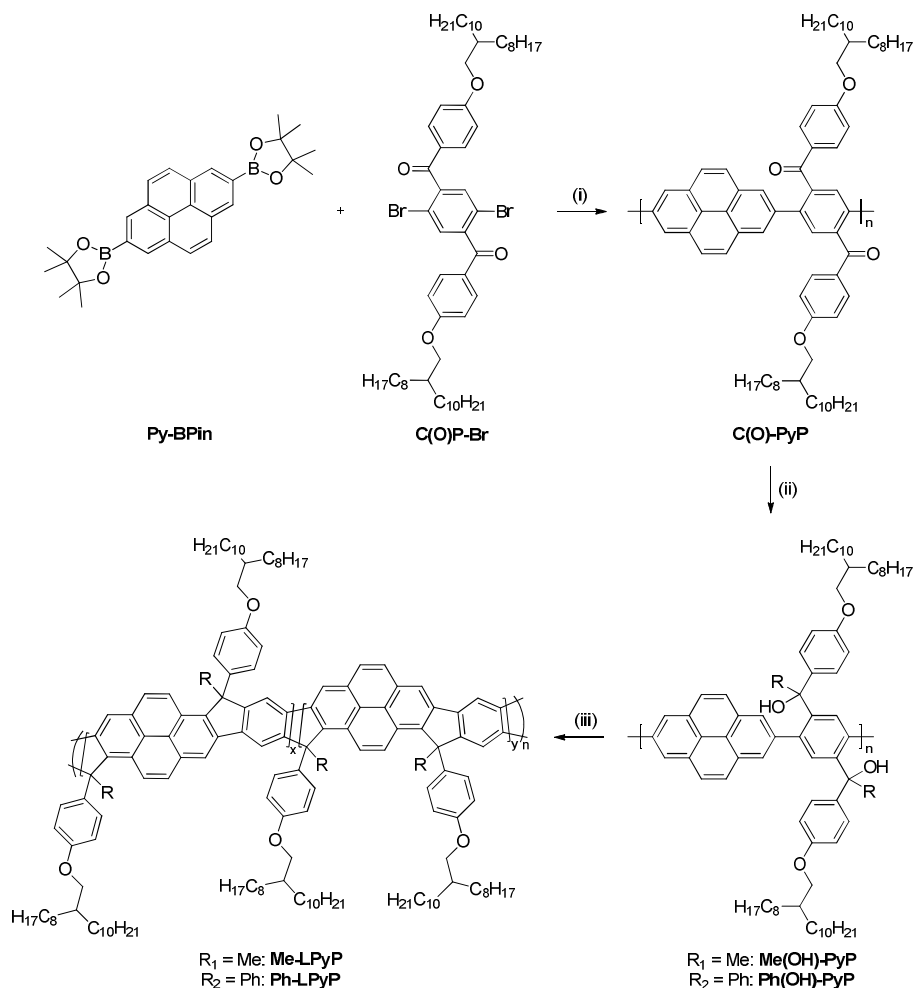
A mixture of phenol (**4**) (4.0 g, 43 mmol) and potassium carbonate (7.6 g, 55 mmol) in dry DMF (100 mL) was stirred at 70°C for 2 h (argon atmosphere). Then, 2-octyldodecyl iodide (**5**) (26.0 g, 64 mmol) in dry DMF (50 mL) was added. The reaction mixture was stirred for 6 d at 90°C. For workup, the DMF was evaporated under reduced pressure. Water was added to the residue and the product was extracted with diethyl ether. The combined organic phases were washed with water and brine, successively. The organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were removed in vacuum under reduced pressure. Then, the crude product was purified by column chromatography using a GRACE column machine and *n*-hexane as eluent. [(2-Octyldodecyl)oxy]benzene (**6**) was obtained as a slightly yellow oil in 40% yield (6.5 g, 17 mmol). ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K) δ [ppm]: 7.26-7.22 (m, 2H, arom. *meta*-CH); 6.91-6.85 (m, 3H, arom. *ortho*-/para-CH); 3.79 (d, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, aliph. -O-CH₂-); 1.79-1.70 (m, 1H, aliph. -O-CH₂-CH-); 1.45-1.10 (m, 32H, aliph. -CH₂-); 0.86 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, aliph. -CH₃). ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 300 K) δ [ppm]: 159.7; 129.7; 120.7; 114.9; 71.1; 38.2; 32.3; 32.2; 31.7; 30.4; 30.0; 30.0; 30.0; 29.9; 29.7; 29.7; 27.2; 23.1; 23.0; 14.5. MS (APLI) m/z [M]⁺ = 347.3643 (calc. m/z [M]⁺ = 374.3543 (C₂₆H₄₆O)).

2,5-Dibromo-1,4-di[4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl]benzene (**C(O)P-Br**)^[3]

2,5-Dibromoterephthaloyl chloride (**3**) (1.16 g, 3.2 mmol) was dissolved in dry DCM (40 mL) and cooled to 0°C (argon atmosphere). Then, aluminum trichloride (1.11 g, 8.3 mmol) was added in one portion. The mixture was stirred for 15 min at 0°C. Separately, [(2-octyldodecyl)oxy]benzene (**6**) (3.60 g, 9.6 mmol) was diluted in dry DCM (13 mL) and cooled to 0°C (argon atmosphere). Then, the mixture of the acid chloride and aluminum trichloride was transferred to **6** with a cannula. The reaction mixture was allowed to warm to rt and stirred overnight. After adding water (10 mL),

the phases were separated and the organic phase was washed with water and brine. The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. Then, the crude product was purified by column chromatography using a GRACE column machine and a gradient from pure *n*-hexane to 1.5% of EE in hexane as eluent. 2,5-Dibromo-1,4-di[4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl]benzene (**C(O)P-Br**) was obtained as a slightly yellow oil of high viscosity in 25% yield (0.87 g, 0.8 mmol). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K) δ [ppm]: 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 4H, arom. *ortho*-C(O)-CH); 7.50 (s, 2H, arom. *ortho*-PhCBr-CH); 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 4H, arom. *meta*-C(O)-CH); 3.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 4H, aliph. -O-CH₂-); 1.77-1.69 (m, 2H, aliph. -O-CH₂-CH-); 1.40-1.12 (m, 64H, aliph. -CH₂-); 0.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12H, aliph. -CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 300 K) δ [ppm]: 192.5; 164.9; 143.6; 133.1; 133.0; 128.0; 118.7; 115.1; 71.7; 38.1; 32.2; 32.2; 31.5; 30.3; 30.0; 29.9; 29.9; 29.9; 29.6; 29.6; 27.1; 23.0; 23.0; 14.5. MS (APLI) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1037.5696$ (calc. m/z $[\text{M}]^+ = 1037.5424$ ($\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{Br}_2\text{O}_4+\text{H}$)).

3 Synthetic pathway for the ladder polymers Me-LPyP and Ph-LPyP



(i) Na_2CO_3 , $\text{Pd(PPh}_3)_4$, $n\text{-BuOH}$ / water/ toluene, 120°C , 48 h; (ii) $R_1 = \text{Me: MeLi}$ (1.6 M in DEE), THF/ toluene, rt, 16 h; $R_2 = \text{Ph: PhLi}$ (1.9 M in DBE), THF/ toluene, rt, 16 h; (iii) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, DCM, rt, 2 h.

Polyketone **C(O)-PyP**^[3,6,7]

(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrene (**Py-BPin**) (0.293 g, 0.65 mmol), 2,5-dibromo-1,4-di[4-(2-octyldodecyloxy)benzoyl]benzene (**C(O)P-Br**) (0.670 g, 0.65 mmol) and sodium carbonate (0.646 g, 6.10 mmol) were dissolved in degassed $n\text{-BuOH}$ (12 mL), water (15 mL) and toluene (20 mL) (argon atmosphere). After heating to 80°C , tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.019 g, 0.02 mmol), dissolved in toluene (10 mL), was added via syringe in the dark. The reaction mixture was refluxed for 2 d. After cooling to rt, the mixture was diluted with DCM and

washed with water. Then, the solvents were evaporated under reduced pressure and the residue was redissolved in chloroform and precipitated into ice cold, slightly (HCl) acidic MeOH. Soxhlet extraction was performed using methanol and ethanol in order to remove catalyst and reagent residues as well as oligomers. The chloroform fraction was precipitated into cold, slightly (HCl) acidic MeOH to obtain the greyish polyketone **C(O)-PyP** in 83% yield (0.580 g, 0.54 mmol). $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K) δ [ppm]: 8.27-8.13 (m, 4H, arom. CH, *ortho*-Py-P); 7.98-7.67 (m, 10H, remaining arom. CH); 6.78-6.65 (m, 4H, arom. CH, *meta*-C(O)-CH); 3.79-3.62 (m, 4H, aliph. -O-CH₂-); 1.70-1.55 (m, 2H, aliph. -O-CH₂-CH-); 1.32-1.03 (m, aliph. -CH₂- (integration was not possible due to the overlap with the water signal)); 0.88-0.72 (m, 12H, aliph. -CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 353 K) δ [ppm]: 196.3; 164.0; 141.7; 139.8; 137.4; 132.5; 131.9; 131.5; 131.1; 130.3; 128.1; 126.0; 123.9; 114.7; 72.0; 38.2; 32.1; 32.0; 31.7; 30.1; 29.8; 29.8; 29.7; 29.6; 29.4; 29.4; 27.0; 22.8; 22.8; 14.2. IR (ATR) ν [cm⁻¹]: 3041 (vw, arom. -C-H stretch); 2921, 2851 (s, aliph. -C-H stretch, -CH₂-/-CH₃); 1656 (m, -C=O stretch). UV/Vis: $\lambda_{\text{max. abs.}}$ [nm] = **302**, 353 (334) (CHCl_3); 302, **354** (336) (film). PL: $\lambda_{\text{max. em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 350 nm) = **419** (443), 476+506 (broad emission band) (CHCl_3); 418, **566** (broad emission bands) (film). PLQY [%] = <0.5% (CHCl_3 , OD = 0.05); <0.5% (film). E_{HOMO} [eV] = -5.84; E_{LUMO} [eV] = -2.15; E_g [eV] = 3.69. GPC (CHCl_3): M_n [g/mol] = 7 100; M_w [g/mol] = - (due to aggregation, the real M_w could not be determined); M_p [g/mol] = 9 100. TGA: $T_{5\%}$ [°C] = 363.

Polyalcohol **Me(OH)-PyP**^[8]

C(O)-PyP (0.20 g, 0.19 mmol) was dissolved in a 1:1 mixture of dry THF and dry toluene (60 mL/ 60 mL) (argon atmosphere). Then, a 1.6 M solution of MeLi in diethyl ether (2.3 mL, 3.7 mmol) was slowly added via a syringe. The mixture was stirred at rt overnight in the dark. EtOH (20 mL) and water (20 mL) were carefully added. The phases were separated and the organic phase was washed with water. Then, the solvents were evaporated under reduced pressure and the yellow polyalcohol was dried for 30 min (60°C water bath, 20 mbar). **Me(OH)-PyP** was obtained in 95% yield (0.199 g, 0.18 mmol) and directly used in the cyclization step. IR (ATR) ν [cm⁻¹]: 3431 (br/vw, -O-H stretch); 3031 (vw, arom. -C-H stretch); 2921, 2851 (s, aliph. -C-H stretch, -CH₂-/-CH₃). UV/Vis: $\lambda_{\text{max. abs.}}$ [nm] = 333 (318), **350** (383) (CHCl_3). PL: $\lambda_{\text{max. em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 350 nm) = 388, **408** (431, 465) (CHCl_3).

*Polyalcohol **Ph(OH)-PyP***^[9]

C(O)-PyP (0.20 g, 0.19 mmol) was dissolved in a 1:1 mixture of dry THF and dry toluene (60 mL/ 60 mL) (argon atmosphere). Then, a 1.8 M solution of MeLi in di(*n*-butyl) ether (2.1 mL, 3.7 mmol) was slowly added via a syringe. The mixture was stirred at rt overnight in the dark. EtOH (20 mL) and water (20 mL) were carefully added. The phases were separated and the organic phase was washed with water. Then, the solvents of the organic phase were evaporated under reduced pressure and the yellow polyalcohol was dried for 30 min (60°C water bath, 20 mbar). The **Ph(OH)-PyP**, still containing some leftover solvent, was directly used in the cyclization step. *IR* (ATR) ν [cm⁻¹]: 3381 (br/vw, -O-H stretch); 3059, 3027 (w, arom. -C-H stretch); 2922, 2852 (s, aliph. -C-H stretch, -CH₂-/-CH₃). *UV/Vis*: $\lambda_{\text{max. abs.}}$ [nm] = 333 (318), **350** (386) (CHCl₃). *PL*: $\lambda_{\text{max. em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 350 nm) = **411** (386), 421, 436 (470).

*Ladder polymer **Me-LPyP***^[8]

Me(OH)-PyP (0.199 g, 0.18 mmol) was dissolved in HPLC grade DCM (20 mL) (argon atmosphere). BF₃·OEt₂ (0.3 mL, 1.1 mmol) was added via a syringe in the dark. The mixture was stirred for 2 h. Then, EtOH (20 mL) and water (20 mL) were carefully added. The phases were separated and the organic phase was intensively washed with water. Then, the solvents of the organic phase were evaporated under reduced pressure. The crude ladder polymer was dissolved in chloroform and precipitated into ice cold, slightly (HCl) acidic MeOH. Soxhlet extraction was performed using first methanol (overnight) and ethanol (maximum 2 h). The chloroform fraction was precipitated into cold, slightly (HCl) acidic MeOH to obtain the yellow ladder polymer **Me-LPyP** in 83% yield (0.169 g, 0.15 mmol). ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm]: 8.64-8.36 (m, 2H, arom. CH, *meta*-Py-CH to methylene bridge); 8.16-7.76 (m, 6H, arom. CH, 4x Py-CH and 2x *ortho*-P-CH to methylene bridge); 7.36-7.11 (m, 4H, arom. CH, *meta*-OAlkyl-CH); 6.92-6.65 (m, 4H, arom. CH, *ortho*-OAlkyl-CH); 3.91-3.62 (m, 4H, aliph. -O-CH₂-); 2.37-2.01 (m, 6H, new aliph. -CH₃); 1.76-1.60 (m, 2H, aliph. -O-CH₂-CH-); 1.40-1.07 (m, aliph. -CH₂- (integration was not possible due to the overlap with the water signal)); 0.88-0.67 (m,

12H, aliph. -CH₃). ¹³C{H} NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm]: 158.5; 155.9; 147.7; 139.8; 138.7; 137.2; 131.9; 131.3; 128.1; 127.0; 126.2; 124.3; 124.1; 116.8; 115.8; 115.4; 72.0; 55.3; 38.5; 32.0; 31.9; 30.2; 29.8; 29.7; 29.4; 27.2; 26.3 (new CH₃); 22.8; 14.2. IR (ATR) ν [cm⁻¹]: 3031 (vw, arom.-C-H stretch); 2921, 2850 (s, aliph. -C-H stretch, -CH₂-/-CH₃). UV/Vis: λ_{max.abs.} [nm] = 363 (315, 345), **402** (380, 393), 418, 444 (433); **364** (315, 345), 393 (380), 402, 419, 445 (434) (film). PL: λ_{max.em.} [nm] (λ_{exc.} = 400 nm) = **445** (432, 457), 472, 504 (CHCl₃); λ_{max.em.} [nm] (λ_{exc.} = 385 nm): **446** (458), 474, 504+536+580 (very broad band) (film). PLQY [%] = 55% (CHCl₃, OD = 0.05); 5% (film). E_{HOMO} [eV] = -5.65; E_{LUMO} [eV] = -2.62; E_g [eV] = 3.03. GPC (THF): M_n [g/mol] = 9 900; M_w [g/mol] = 15 000; M_p [g/mol] = 8 100; PDI = 1.52. TGA: T_{5%} [°C] = 415.

Ladder polymer **Ph-LPyP**^[9]

(Information: the exact mass of the **Me(OH)-PyP** precursor could not be determined due to the presence of the leftover solvent, assuming a quantitative addition of PhLi) **Me(OH)-PyP** was dissolved in HPLC grade DCM (20 mL) (argon atmosphere). BF₃·OEt₂ (0.3 mL, 1.1 mmol) was added via asyringe in the dark. The mixture was stirred for 2 h. Then, EtOH (20 mL) and water (20 mL) were carefully added. The phases were separated and the organic phase was intensively washed with water. Then, the solvents of the organic phase were evaporated under reduced pressure. The crude ladder polymer was dissolved in chloroform and precipitated from ice cold, slightly (HCl) acidic MeOH. Soxhlet extraction was performed using first methanol (overnight) and ethanol (maximum 2 h). The chloroform fraction was precipitated into cold, slightly (HCl) acidic MeOH to obtain the yellow ladder polymer **Me-LPyP** in 84% yield (0.192 g, 0.16 mmol) with regard to the amount of **C(O)-PyP** used in the first step. ¹H NMR (600 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm]: 8.61-8.29 (m, 2H, arom. CH, *meta*-Py-CH to methylene bridge); 8.18-7.70 (m, 6H, arom. CH); 7.55-7.02 (m, 14H, arom. CH); 6.84-6.62 (m, 4H, arom. CH, *ortho*-OAlkyl-CH); 3.84-3.60 (m, 4H, aliph. -O-CH₂-); 1.78-1.61 (m, 2H, aliph. -O-CH₂-CH-); 1.49-1.10 (m, 64H, aliph. -CH₂-); 0.92-0.73 (m, 12H, aliph. -CH₃). ¹³C{H} NMR (151 MHz, C₂D₂Cl₄, 353 K) δ [ppm]: 158.6; 155.8; 146.2; 144.3; 140.9; 138.9; 135.2; 132.3; 131.5; 130.6; 129.5; 128.4; 127.9; 126.8; 126.0; 125.3; 124.9; 117.4; 114.9; 72.0; 66.0; 38.5; 32.0; 31.9; 30.1; 29.7; 29.6; 29.4; 27.1; 22.7; 14.0. IR (ATR) ν [cm⁻¹]: 3059, 3031 (w, arom.-C-H stretch); 2921, 2850 (s, aliph. -C-H stretch, -CH₂-/-CH₃). UV/Vis: λ_{max.abs.} [nm] = **371**

(319, 354, 380), 405 (393), 405, 420, 447 (436); **373** (320, 353, 382), 394, 406, 422, 448 (437) (film). *PL*: $\lambda_{\text{max.em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 400 nm) = **447** (434, 460), 475, 504 (CHCl_3); $\lambda_{\text{max.em.}}$ [nm] ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 385 nm): **449**, 478, 513+568 (very broad band) (film). *PLQY* [%] = 41% (CHCl_3 , OD = 0.05); 3% (film). E_{HOMO} [eV] = -5.65; E_{LUMO} [eV] = -2.63; E_g [eV] = 3.02. *GPC* (THF): M_n [g/mol] = 8 600; M_w [g/mol] = 11 800; M_p [g/mol] = 8 200; PDI = 1.37. *TGA*: $T_{5\%}$ [°C] = 401.

4 NMR spectra

4.1 [(2-octyldodecyl)oxy]benzene (6)

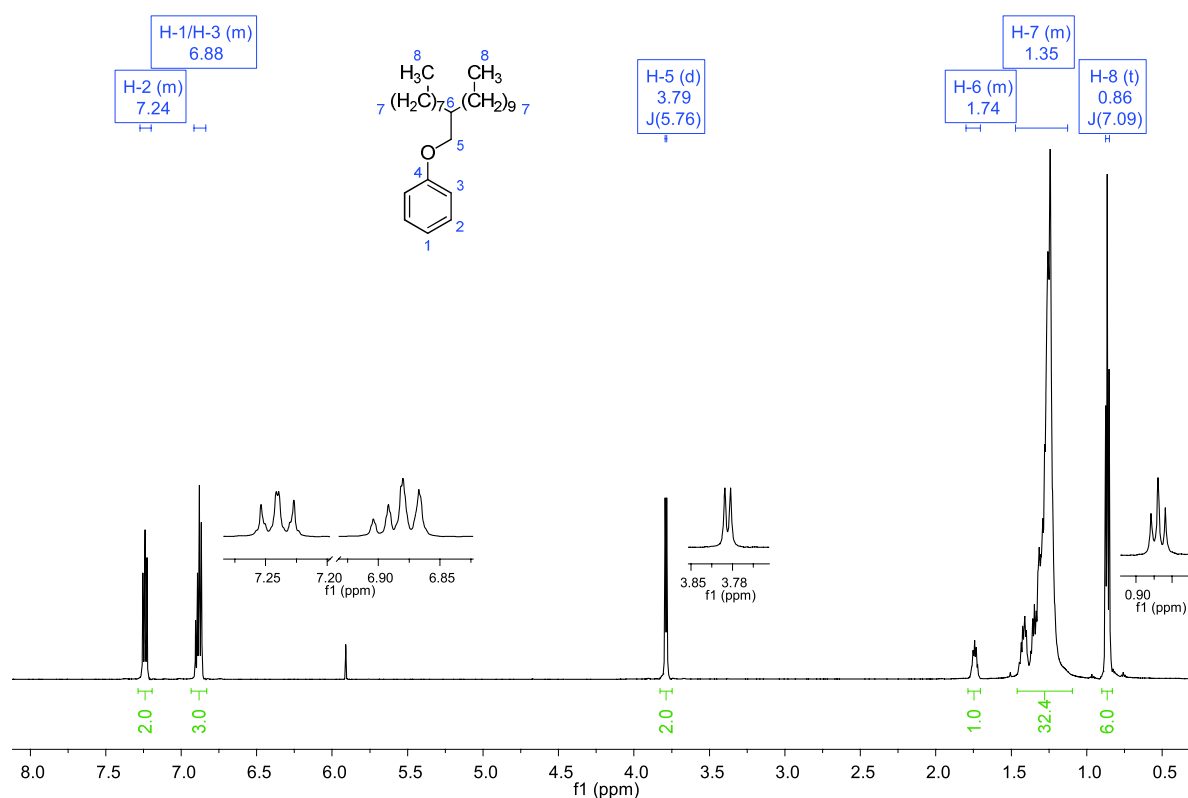


Figure S1 ^1H NMR spectrum of [(2-octyldodecyl)oxy]benzene (6) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

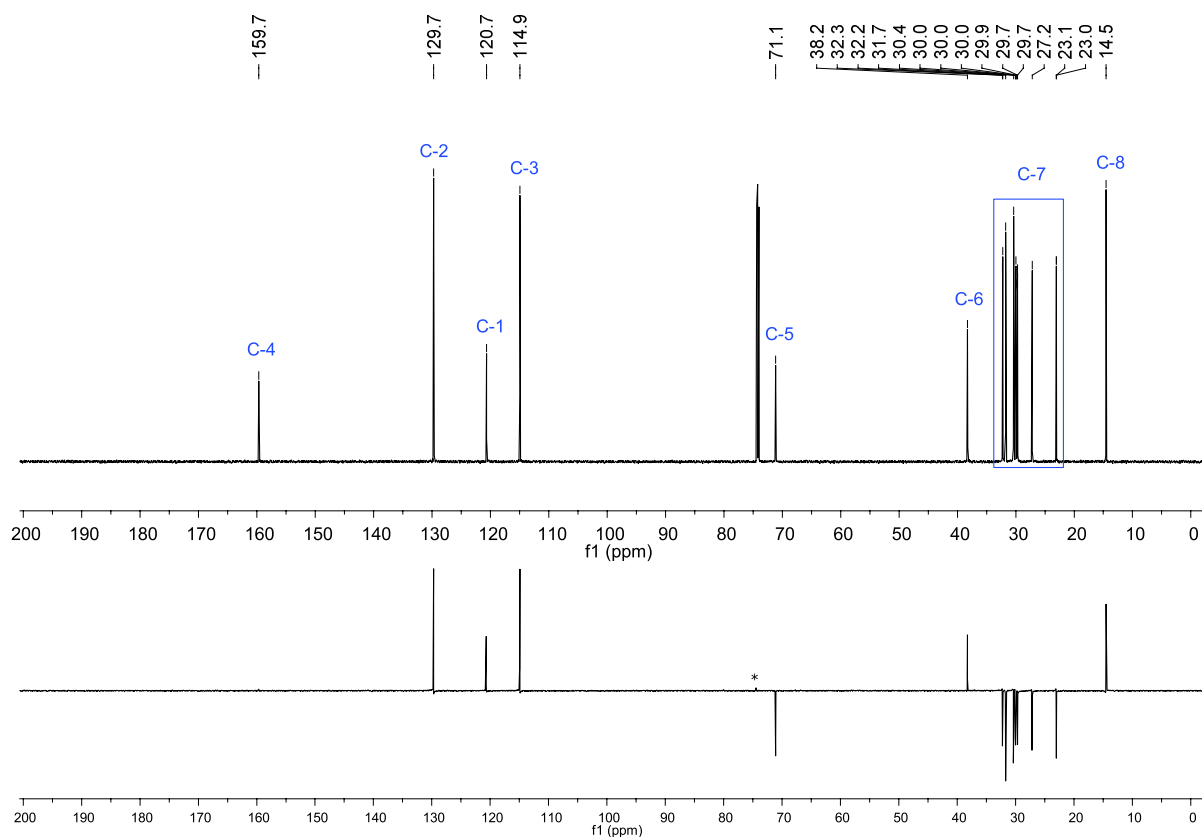


Figure S2 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (top) and DEPT (bottom) spectrum of [(2-octyldodeyl)oxy]benzene (6) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (* = signal from C_2DHCl_4)

4.2 Monomer C(O)P-Br

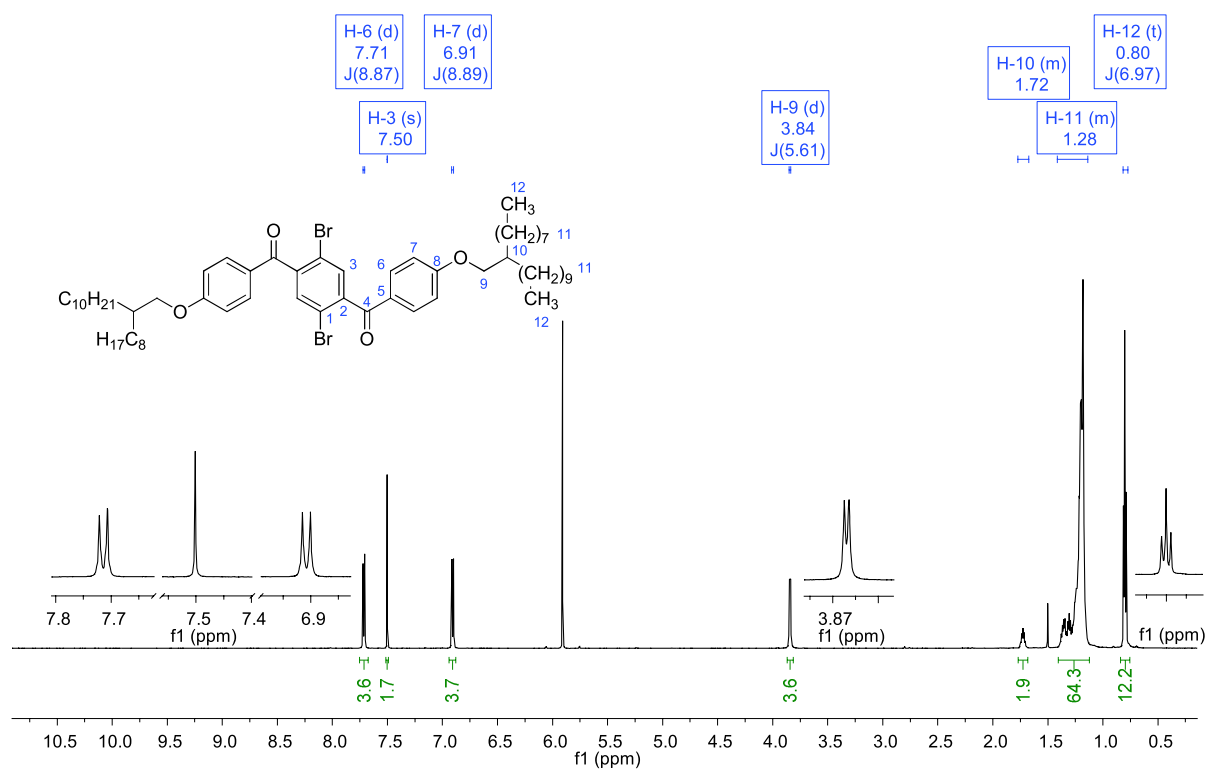
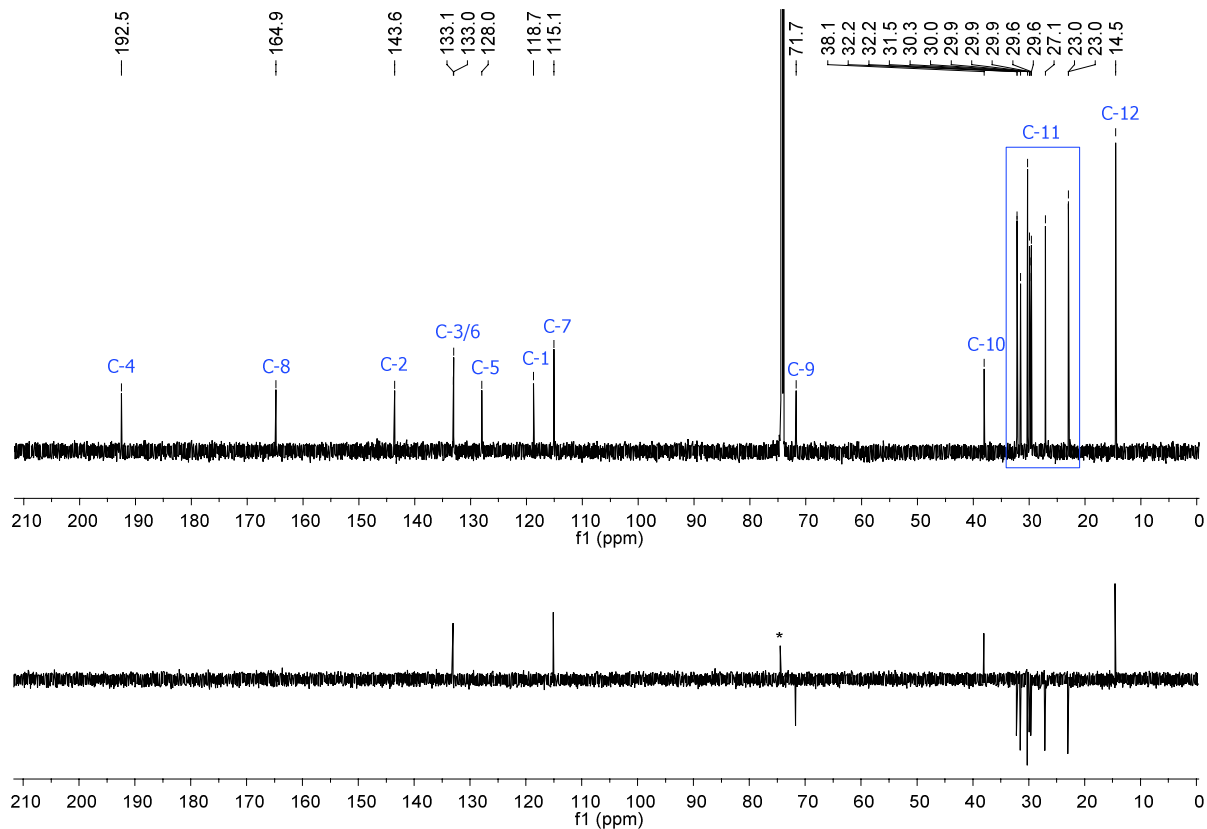
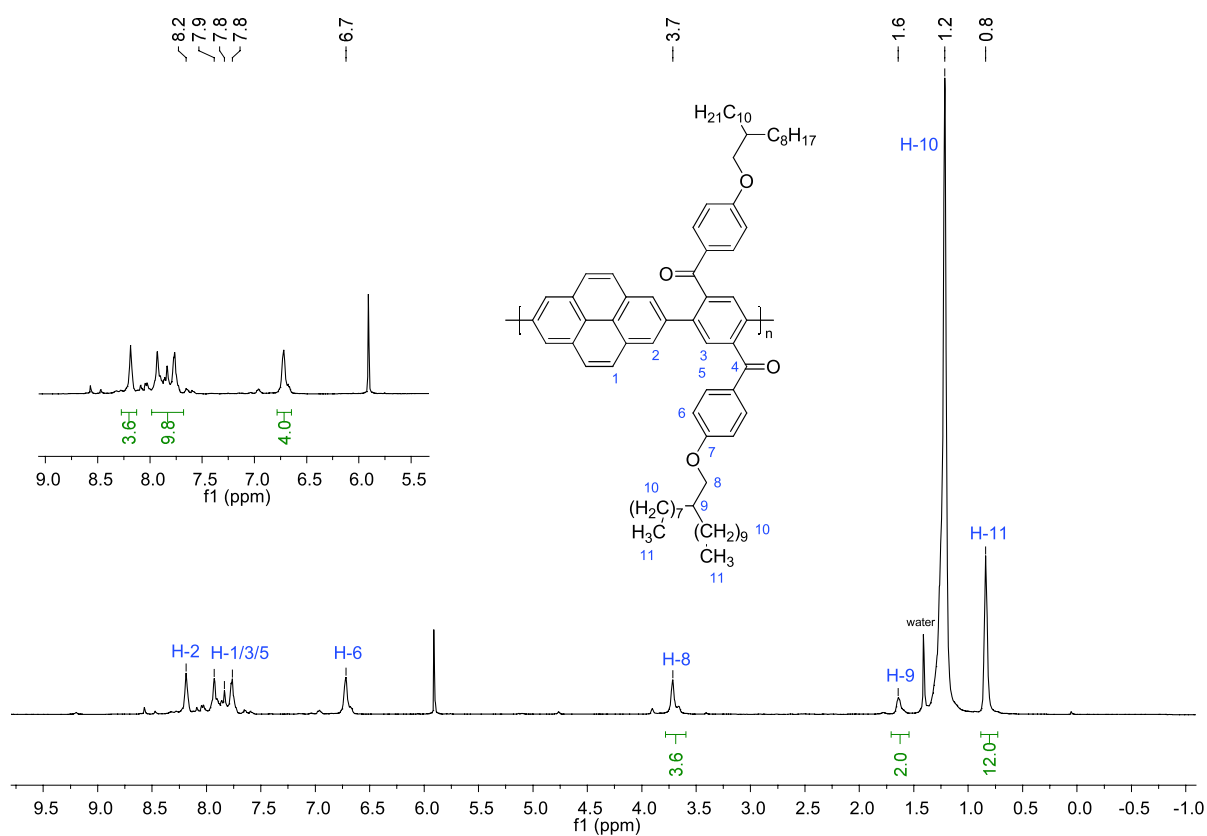


Figure S3 ^1H NMR spectrum of C(O)P-Br in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$



4.3 Polyketone $\text{C}(\text{O})\text{-PyP}$



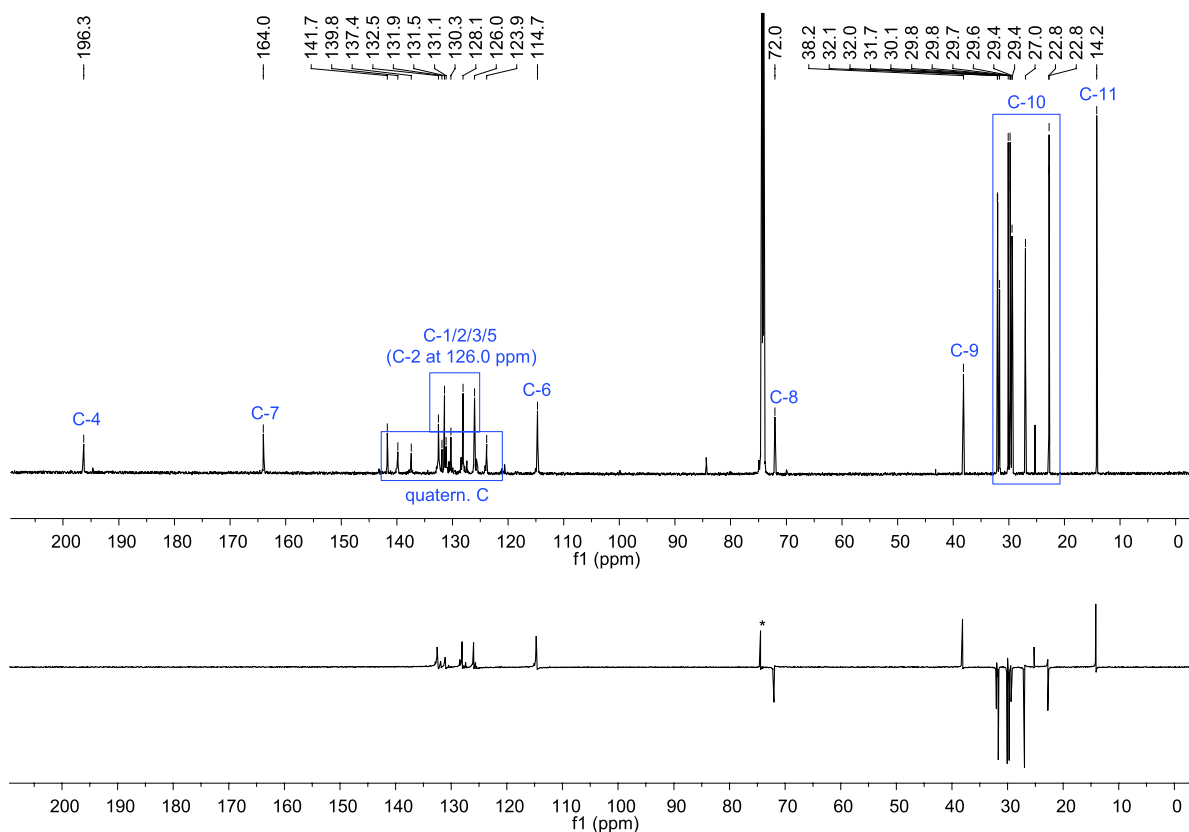


Figure S6 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (top) and DEPT spectrum (bottom) of $\text{C}(\text{O})\text{-PyP}$ in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$
 (* = signal from C_2DHCl_4 ; some low intensity signals are assigned to end groups)

4.4 Ladder polymer Me-LPyP

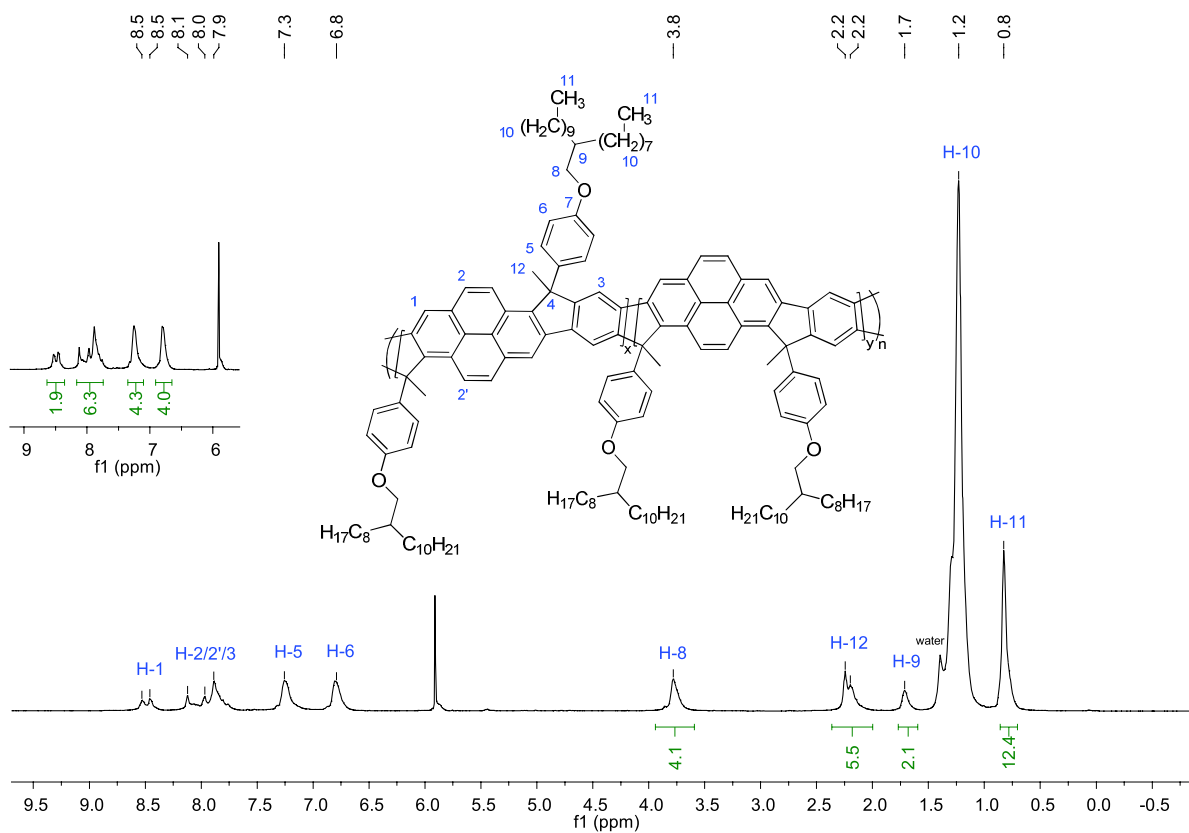


Figure S7 ^1H NMR spectrum of Me-LPyP in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$
 (aromatic and aliphatic region were integrated separately; some low intensity signals are assigned to end groups)

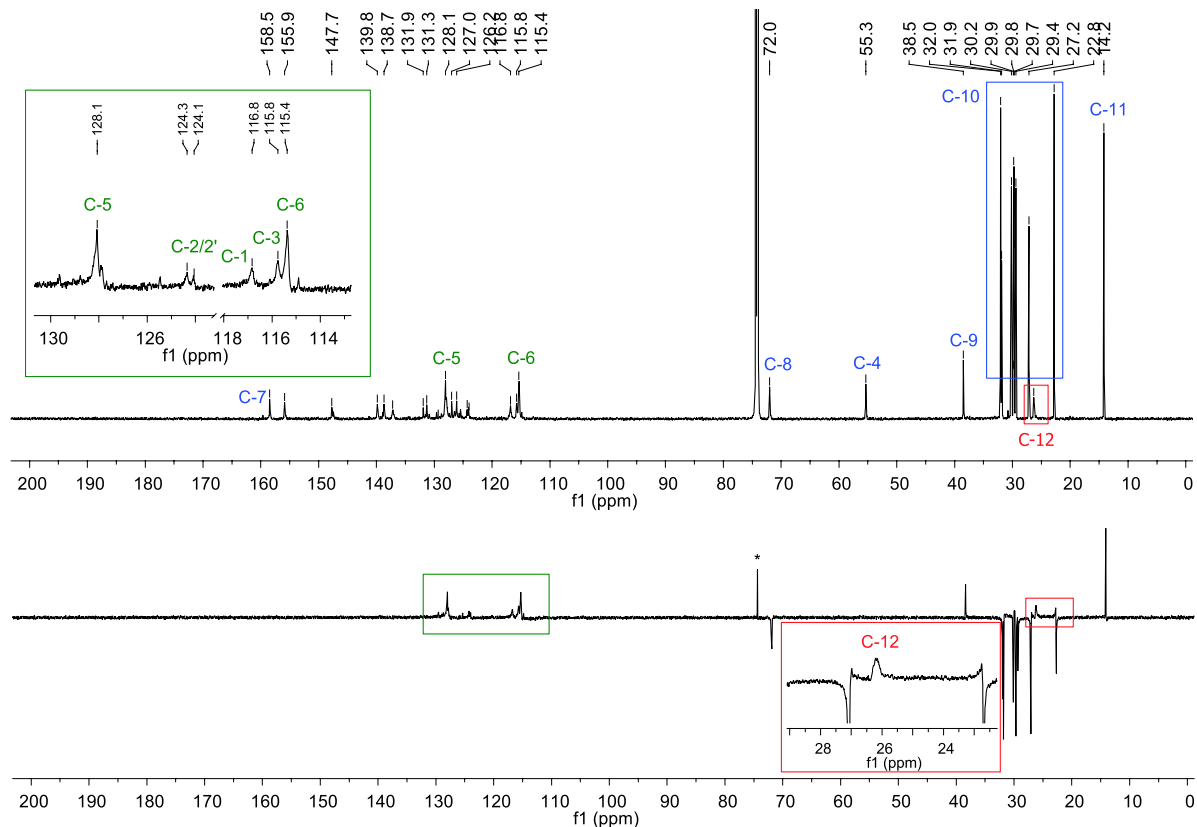


Figure S8 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (top) and DEPT spectrum (bottom) of Me-LPyP in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$
 (* = signal from C_2DHCl_4 ; some low intensity signals are assigned to end groups)

4.5 Ladder polymer Ph-LPyP

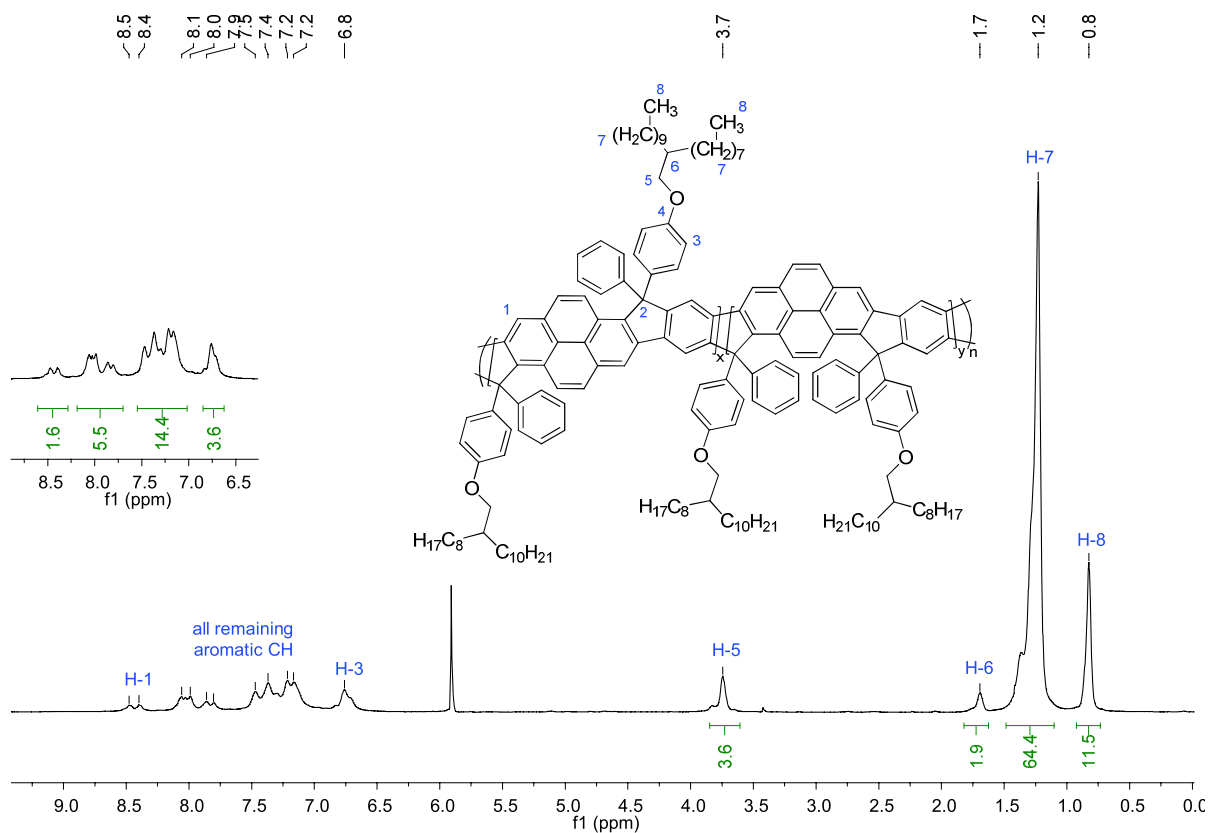


Figure S9 ^1H NMR spectrum of Ph-LPyP in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$
 (aromatic and aliphatic region were integrated separately; some low intensity signals are assigned to end groups)

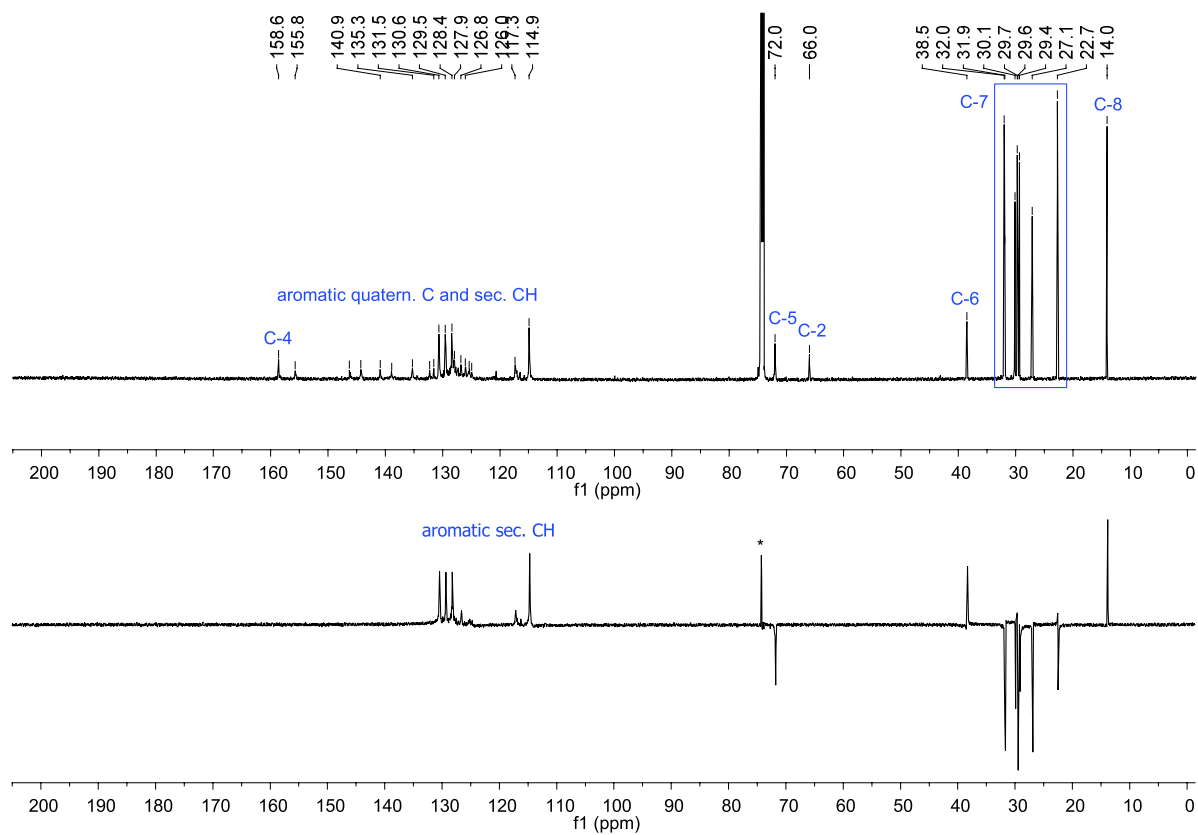


Figure S10 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (top) and DEPT spectrum (bottom) of Ph-LPyP in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$
 (* = signal from C_2DHCl_4 ; some low intensity signals are assigned to end groups)

5 Comparison of IR spectra

5.1 C(O)-PyP, Me(OH)-PyP and Me-LPyP

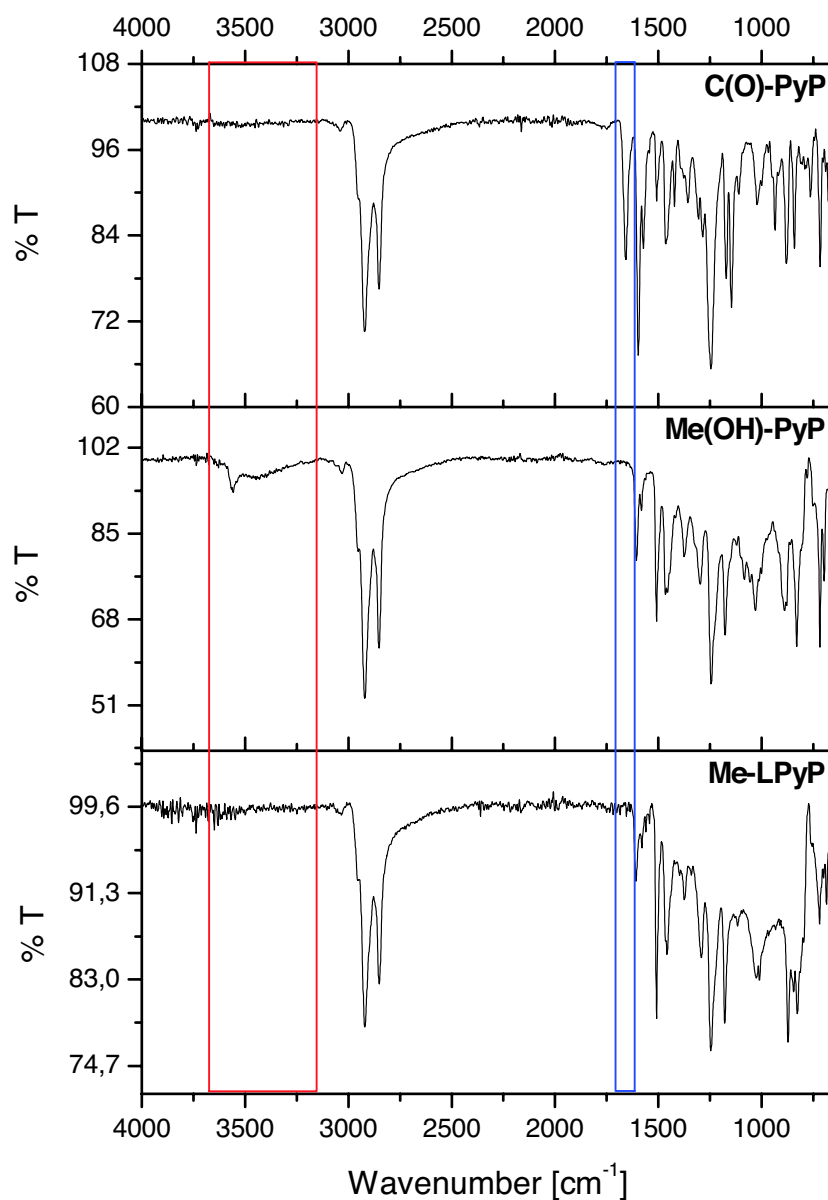


Figure S11 Comparison of IR spectra: C(O)-PyP (top), Me(OH)-PyP (mid) and Me-LPyP (bottom)
(the red rectangle indicates changes in the characteristic region of the hydroxyl (OH) bands, the blue rectangle in the characteristic region of carbonyl (keto) bands after reduction with MeLi and cyclization with BF₃, respectively)

5.2 C(O)-PyP, Me(OH)-PyP and Ph-LPyP

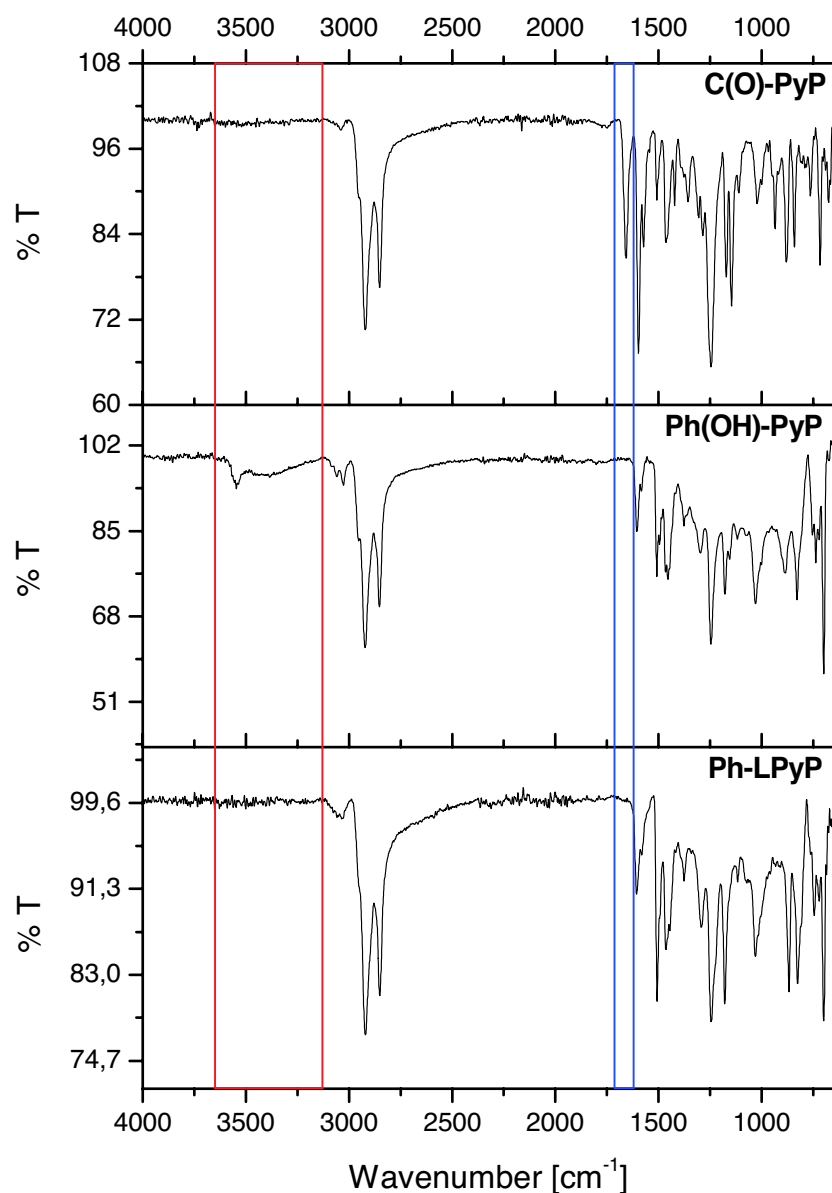


Figure S12 Comparison of IR spectra: C(O)-PyP (top), Ph(OH)-PyP (mid) and Ph-LPyP (bottom)
(the red rectangle indicates changes in the characteristic region of the hydroxyl (OH) bands, the blue rectangle in the characteristic region of carbonyl (keto) bands after reduction with MeLi and cyclization with BF₃, respectively)

6 Absorption and PL spectra

6.1 C(O)-PyP, Me(OH)-PyP and Me-LPyP

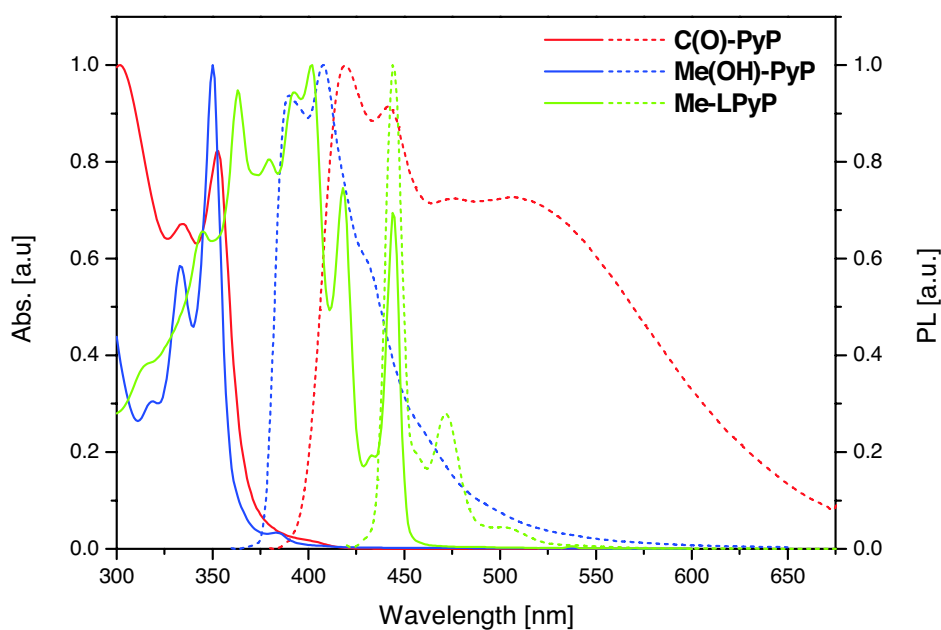


Figure S13 Normalized absorption (solid lines) and PL (dashed lines) spectra of C(O)-PyP (red), Me(OH)-PyP (blue) and Me-LPyP (green) in CHCl_3 ($\lambda_{\text{exc.}} = 350$ nm for C(O)-PyP and Me(OH)-PyP, $\lambda_{\text{exc.}} = 400$ nm for Me-LPyP).

6.2 C(O)-PyP, Ph(OH)-PyP and Ph-LPyP

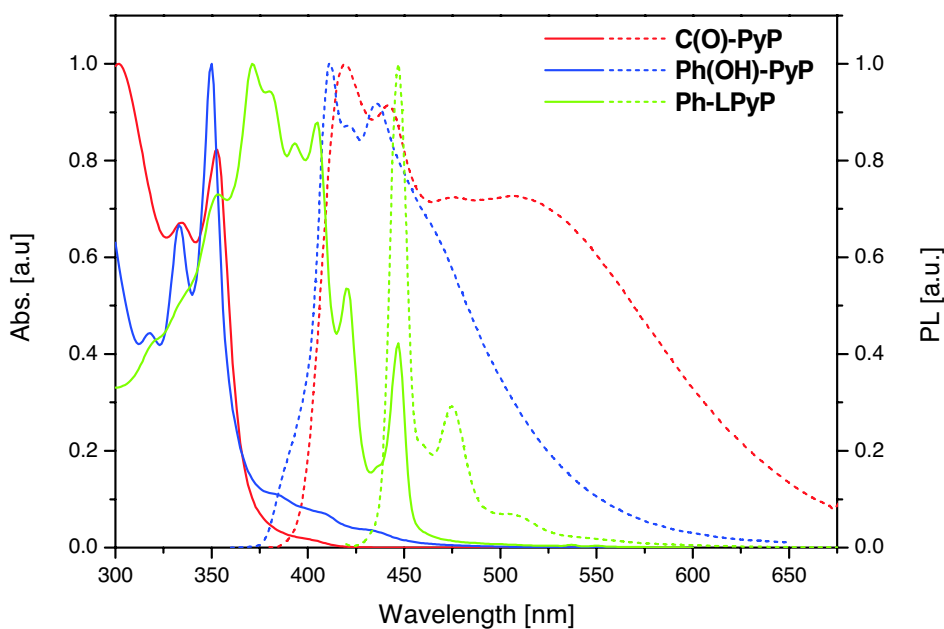


Figure S14 Normalized absorption (solid lines) and PL (dashed lines) spectra of C(O)-PyP (red), Ph(OH)-PyP (blue) and Ph-LPyP (green) in CHCl_3 ($\lambda_{\text{exc.}} = 350$ nm for C(O)-PyP and Ph(OH)-PyP, $\lambda_{\text{exc.}} = 400$ nm for Ph-LPyP).

7 Estimation of LUMO energy levels

The energies levels of the LUMOs of polymers were calculated from the optical band gap E_g according to equation (3):

$$E_g [eV] = E_{LUMO}[eV] - E_{HOMO}[eV] \Rightarrow E_{LUMO}[eV] = E_g [eV] + E_{HOMO}[eV] \quad (3)$$

Furthermore, the optical band gap E_g can be calculated from the onset of the absorption. This wavelength λ_g can be determined by the intersection of a tangent of the longwave length absorption tail of the polymer films with the wavelength axis. In general, the energy E can be calculated as follows:

$$E[eV] = \frac{1243,125}{\lambda} eV \cdot nm \quad (4)$$

To estimate the energy of the optical band gap E_g , a correction term of 0.3 eV, corresponding to the average exciton binding energy, was added:

$$E_g[eV] = \left(\frac{1243,125}{\lambda_g} + 0.3 \right) eV \cdot nm \quad (5)$$

Table S1 Summary of the energy levels of the optical band gap E_g , HOMO and LUMO of **C(O)-PyP**, **Me-LPyP** and **Ph-LPyP**.

	E_g [eV]	E_{HOMO} [eV]	E_{LUMO} [eV]
C(O)-PyP	3.69	-5.84	-2.15
Me-LPyP	3.03	-5.65	-2.62
Ph-LPyP	3.02	-5.65	-2.63

8 Lifetime of Ph-LPyP in solution

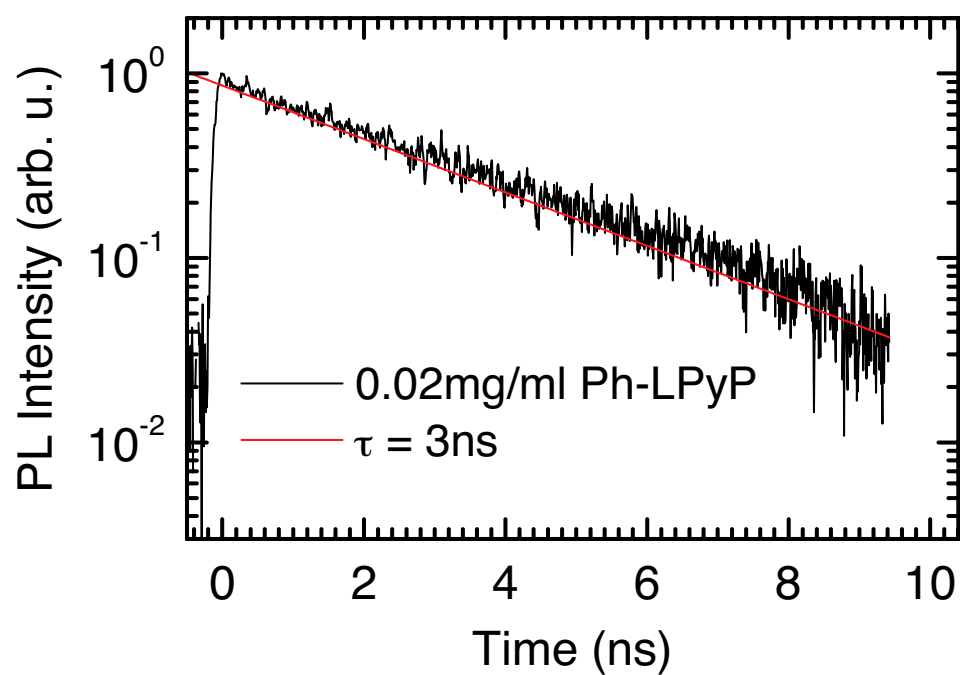


Figure S15: Emission lifetime of 0.02mg/ml **Ph-LPyP** along with corresponding monoexponential fit of 3.0 ns at room temperature

9 Absorption spectra in solution with indicated transitions

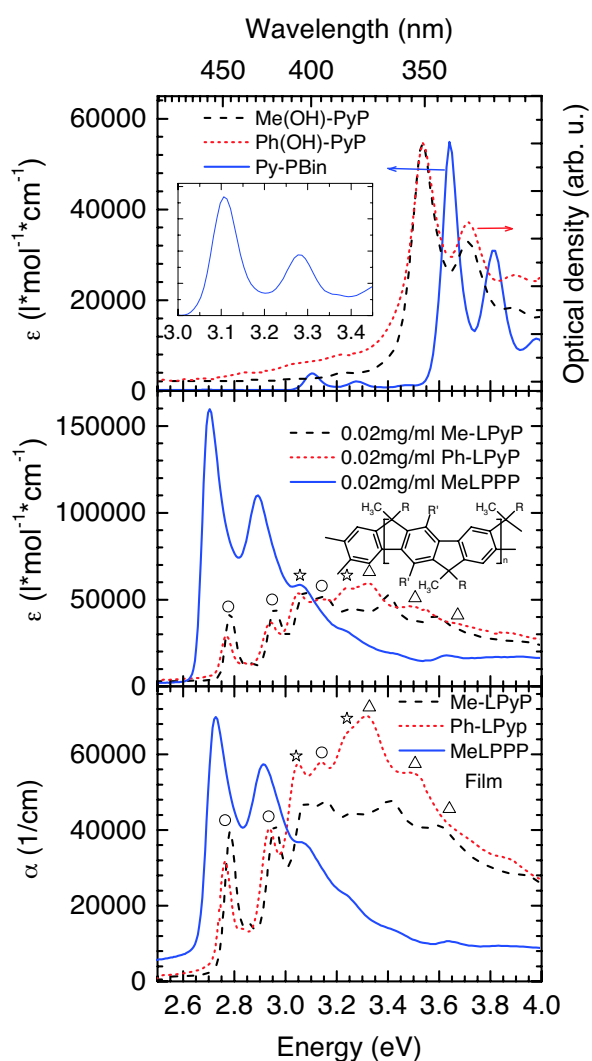


Figure S16: Absorption Spectra as seen in Figure 2 in the Main Article with additional indicators of the 0-0 peaks and vibrational overtones corresponding to the S_1 - S_0 , (circles) S_2 - S_0 (stars) and localized Pyrene S_1 - S_0 (triangles) transition

10 References

- [1] de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230-232.
- [2] Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11328-11342.
- [3] Scherf, U.; Müllen, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489-497.
- [4] Lee, J. C.; Yuk, J. Y.; Cho, S. H. *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 1367-1370.
- [5] Wymann, W. E.; Davis, R.; Patterson Jr., J. W.; Pfister, J. R. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1379-1384.
- [6] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483.
- [7] Remmers, M.; Schulze, M.; Wegener, G. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 239-252.
- [8] Scherf, U.; Bohnen, A.; Müllen, K. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1127-1133.
- [9] Scherf, U.; Müllen, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3546-3548.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt Frau Professor Dr. Anna Köhler für die Betreuung und die Möglichkeit diese Doktorarbeit an ihrem Lehrstuhl anfertigen zu dürfen. Weiterhin danke ich Herrn Professor Dr. Heinz Bässler, der mit seinem enormen Wissen einen großen Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen hat.

An dieser Stelle sei ein persönliches Wort des Dankes, abseits der hier üblichen Danke-für-die-Arbeit-Floskeln erlaubt. Ich möchte mich persönlich bei Anna Köhler bedanken, die trotz vieler widriger Umstände und auch als das Gelingen dieser Arbeit auf der Kippe stand, stets an mich geglaubt und mich nicht zuletzt durch viele „wart‘ ab, des wird“ unterstützt und aufgebaut hat. Dafür mein herzlicher Dank Anna!

Als nächstes möchte ich mich bei meinem Freund Markus Reichenberger bedanken, mit dem ich inzwischen durch viele persönliche und auch wissenschaftliche Hochs und Tiefs gegangen bin und mit dem zusammen ich sogar eine Weltreise erleben durfte. Vielen Dank für die Freundschaft über die Jahre Reichi!

Mein nächster Dank gilt Thomas Unger(er), der mich immer wieder mit seinem enormen Wissen über Physik und noch viel mehr mit seinem riesigen Allgemeinwissen beeindruckt. Besonders im Fach Ornithologie kann man von Thomas noch einiges lernen, genauso wie über Nackenschmerzen in Paris ;)

Bei „Commander“ Dr. Steffen Tscheuschner möchte ich für die vielen gelösten Rätsel bedanken, die uns Spiegel Online jeden Montag und der Tip jeden Donnerstag gestellt hat, genauso wie für die gemeinsame Zeit im Büro, die mit zu den entspanntesten gehört, die ich am Lehrstuhl EP II erlebt habe.

Anne-Christina Lenz möchte ich für ihre geduldige Hilfe und Unterstützung bei meinem Kampf gegen Word und diverse Grafikformate bedanken.

Ein großer Dank gilt auch der „alten Crew“ Dr. Christina Scharsich für die vielen Kicker Partien, meiner Lieblings-Ex-Kollegin Katja Kresler, meinem Bandkollegen Dr. Tobias Hahn und Dr. Christian Schwarz. Vielen lieben Dank Euch für die tolle Zeit zusammen!

Julian Kahle und Stefan Wedler danke ich für die schöne und vor Allem lustige Zeit am Lehrstuhl und bei unserem wöchentlichen Stammtisch.

Mein Dank gilt auch Sergey Bagnich und Stavros Athanasopoulos und Daniel Wagner für die konstruktive Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich gerne denen danken, die durch ihre Arbeit im Hintergrund den Lehrstuhl unterstützen und am Laufen halten: Irene Bauer, Michaela Fischer, Frank Schirmer und Thomas Dabisch. Allen vieren möchte ich für ihr offenes Ohr danken und dafür, dass sie immer versuchen

alles möglich zu machen, was einem Doktoranden für seine Forschung in den Kopf kommt. In diesem Zusammenhang möchte ich auch noch Jürgen Gmeiner danken – schade, dass du so früh in Rente bist, ich hätte gerne noch länger mit dir gearbeitet und vor Allem diskutiert.

Allen Mitarbeitern die ich während meiner Zeit am Lehrstuhl EP II bisher kennen gelernt habe und mit denen ich schon gearbeitet habe und noch arbeiten werde gilt mein Dank für die kollegiale Atmosphäre!

Bei meinen Großeltern möchte ich mich sehr herzlich für ihre großzügige, nicht zuletzt finanzielle Unterstützung bedanken!

Mein größter Dank gilt den mit Abstand wichtigsten Menschen in meinem Leben: meiner Familie! Meinem Papa Lutz meiner Mama Ulla und meiner Schwester und #lieblingskonzertpartnerin Ramona. Ohne Euch wäre ich niemals dahin gekommen wo ich jetzt bin. Für Eure Liebe und Unterstützung und dafür, dass Ihr, egal was ist, immer für mich da seid, möchte ich euch aus tiefstem Herzen danken!

Bayreuth, im Juli 2017

Alexander Rudnick

Erklärung

Hiermit erkläre ich mich einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

(§ 8 S. 2 Nr. 6 PromO)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich nicht bereits versucht habe eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)

Hiermit erkläre ich, dass ich bisher keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. Promotionsvermittlern in Anspruch genommen habe und diese auch künftig nicht in Anspruch nehmen werde.

(§ 8 S. 2 Nr. 10 PromO)

Bayreuth, den 26.07.2017

Alexander Rudnick

